UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

CENTRO INTERDIPARTIMENTALE DI RICERCA "AMBIENTE"
(C.I.R.AM.)

Dottorato di Ricerca Interpolo

VALUTAZIONE E MITIGAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE

Indirizzo RISCHI ANTROPICI

XVII Ciclo

"Valutazione e mitigazione della contaminazione da metalli pesanti delle lagune costiere flegree"

Docente guida
Prof.ssa Paola Adamo

Dottoranda
Renata Pacifico

Co-relatore
Dott. Carlo Cremisini

Coordinatore
Prof. Lucio Lirer

Anni Accademici 2002/2005

Indice

Cap. 1 Lagune costiere e sedimenti lagunari

1.1 Le lagune costiere

Con i suoi 8000 km di coste, l'Italia mostra una notevole varietà di ambienti litoranei, che possono presentarsi alti e rocciosi, talora a picco sul mare, oppure più spesso bassi, sabbiosi e prossimi agli apparati deltizi dei corsi d'acqua. In questo scenario, possono originarsi laghi costieri e stagni salmastri. Gli apparati deltizi sono gli ambienti nei quali la forza del mare, contrastando il trasporto dei materiali fini da parte dei corsi d'acqua, favorisce la deposizione di una grande quantità di sedimenti che, in tempi più o meno lunghi, creano lunghe lingue di sabbia e fango parallele alla linea di costa. Sono proprio questi cordoni litoranei che consentono la genesi di lagune, laghi e stagni costieri.

È proprio la loro complessa natura, il fatto di non essere né acque dolci né acque marine, ma acque salmastre, che conferisce a questi habitat quella unicità che ne amplifica la valenza paesaggistica e naturalistica. Le complesse caratteristiche morfologiche nonché le ampie variazioni di salinità e di temperatura condizionano pesantemente la vita degli organismi animali e vegetali, che popolano questi ambienti. Spesso, infatti, le lagune si presentano come habitat severi, fortemente selettivi, talora estremi. Inoltre, i terreni limoso-argillosi che si trovano nelle zone prossime al mare o alle lagune salmastre sono ricchi di cloruri, e nonostante l'abbondante presenza di acqua, questa non è utilizzabile direttamente dalle piante pertanto tali ambienti sono caratterizzati da suoli fisiologicamente aridi. Poche specie, ad esempio le alofite (piante "alofite"), sono specializzate a sopportare acque con elevate concentrazioni saline. *(Min. dell'Ambiente e della tutela del territorio, 2004).*

Il parametro fondamentale che differenzia le lagune dagli stagni costieri è sostanzialmente la marea: le lagune esistono solo in presenza di maree. Per "**laguna**" si intende un bacino costiero, dominato dalle maree, separato dal mare da un cordone litorale (insieme di lidi), ma comunicante con esso attraverso bocche (foci) lagunari. Sono quindi ambienti in perenne evoluzione.

Le **lagune costiere**, secondo il manuale tecnico di interpretazione degli habitat prioritari dell'allegato I della Direttiva 92/43/CEE (Febbraio 1994), sono "distese di acque salate costiere, poco profonde, di salinità e di volume d'acqua variabile, separate dal mare da un cordone di sabbia e ghiaia o più raramente da una barriera rocciosa. La salinità può variare, andando dall'acqua salmastra all'acqua ipersalina secondo la piovosità, l'evaporazione e gli apporti di acqua marina fresca durante mareggiate e le invasioni marine invernali. Possono ospitare una vegetazione sommersa o esserne completamente prive". Una indagine svolta dalla Società

Botanica Italiana ha permesso di riconoscere lagune, definite sulla base di quanto detto, in 101 località italiane.

Le lagune costituiscono habitat assolutamente straordinari nell'ambito dei quali si sviluppano notevoli varietà di vita animale e vegetale. Questi habitat sono fortemente condizionati nelle loro caratteristiche biocenotiche dalle variazioni dei gradienti ecologici di salinità, temperatura e profondità delle acque oltre alle caratteristiche del substrato. Si realizzano infatti equilibri ecologici che possono cambiare bruscamente in seguito a variazioni prodotte da interventi di natura antropica. Le acque lagunari presentano di norma una salinità inferiore di qualche punto per mille rispetto a quella dell'antistante mare, influenzate generalmente da acque dolci fluviali. Così, nelle lagune, si assiste ad una diminuzione graduale della salinità verso l'interno, salvo in "punti di secca" anomali a più alta salinità, a testimoniare la scarsa circolazione idrica e regimi evaporatici.

In corrispondenza delle bocche lagunari e dei tratti iniziali dei canali dominano le sabbie; ad esse succedono, in bande concentriche, prima le sabbie pelitiche, poi le peliti sabbiose, le peliti siltose, quelle argillose fino ad arrivare alle argille. In ogni caso, questo modello di distribuzione può essere modificato dall'influenza dei contributi terrigeni di qualche corso d'acqua tributario della laguna *(Brambati, 1985; Carrada & Fresi, 1985; Bianchi, 1985).*

Le caratteristiche fondamentali di un ecosistema lagunare sono:

- Molteplicità delle interfacce
- Alta produttività
- Complessità ecologica
- Stabilità ecologica (spesso però compromessa)

Le lagune costiere sono ambienti di confine tra gli ecosistemi continentali e marini, caratterizzati dalla presenza di numerose e differenti interfacce: questo crea delle grandi differenze tipologiche, distinguibili anche per una piccola scala geografica. Le comunità biologiche presenti in questi sistemi variano molto da una laguna all'altra e generalmente hanno caratteristiche peculiari che le differenziano dai biomi marini e continentali *(Sarno et al., 1993).*

L'ambiente lagunare, oltre ad essere ricchissimo di energia luminosa, può presentare anche un'elevata quantità di energia chimica in forma di sostanza organica intrappolata nei sedimenti che per combustione chimica produce calore da dissipare; inoltre possono essere presenti composti inorganici ridotti come solfuri volatili, che oltre ad avere un elevato contenuto energetico sono anche molto tossici e si possono liberare nella colonna d'acqua sovrastante per un improvviso abbassamento del pH. Gli intensi processi di degradazione portano ad un'anossia diffusa nei sedimenti; l'attività di degradazione anaerobica (solfato riduzione) determina una

intensa produzione biologica di solfuri che possono creare particolari fenomeni di tossicità acuta e morie delle biomasse acquatiche.
L'ossatura ambientale della laguna fondamentalmente è il risultato del mare che penetra ritmicamente in un bacino poco profondo. Il ricambio delle acque ha profonde implicazioni biologiche in quanto permette l'ossigenazione, il trasporto delle sostanze nutrienti e dei prodotti di scarto, nonché delle forme di minor dimensione degli esseri viventi. Il diverso tempo di sommersione e di esposizione all'aria di vaste aree ha forti implicazioni sui processi chimici e biologici dell'ecologia lagunare. Un'altra grande fonte di energia per l'ecosistema lagunare sono i venti, che hanno spesso un'influenza profonda sulla circolazione delle acque all'interno del bacino lagunare, ora contrastando ora sommandosi agli effetti delle maree, generando correnti trasversali e inseccature. I venti trasportano da e verso la laguna vari materiali e sostanze sospesi nell'aria o disciolti nelle goccioline di umidità che vi fluttuano. La generale dinamica delle acque determina fenomeni di erosione e sedimentazione che rimodellano le forme e sono responsabili di una parte della torbidità.
Così, rispetto alla maggior parte degli ecosistemi nei quali l'apporto di energia è più costante, l'ecosistema lagunare si avvale del sussidio dell'energia fornita dalle maree e dal vento che favorisce gli scambi al suo interno ed il ripristino di condizioni favorevoli ad ogni ciclo di marea. Anche l'ossigeno disciolto presenta ampie fluttuazioni andando da condizioni di sovrasaturazione, in concomitanza con l'attività fotosintetica delle alghe, a condizioni di ipossia o addirittura di anossia quando l'attività batterica sottrae ossigeno durante i processi di demolizione della sostanza organica. Nella laguna vi è una forte immissione di nutrienti, soprattutto composti dell'azoto e del fosforo tramite i corpi idrici immissari (mare e fiumi) e, recentemente, ad opera degli scarichi urbani. I nutrienti e altri elementi indispensabili per la vita sono trattenuti con facilità sia per motivi fisici, per esempio a causa della facilità di sedimentazione, che biologici come la presenza di moltissimi animali filtratori. L'alternarsi delle maree, inoltre, rende i bacini lagunari "trappole per i nutrienti", che rimangono molto a lungo all'interno della laguna prima di uscire in mare.
La variabilità dei fattori ambientali, proprio perché di natura ciclica, diviene in qualche modo prevedibile e affrontabile dagli esseri viventi, che hanno sviluppato una vasta gamma di adattamenti finalizzati al superamento dei periodi sfavorevoli ed al massimo sfruttamento di quelli favorevoli. Questi spaziano dagli adattamenti fisiologici che permettono la sopravvivenza dei singoli individui, fino all'instaurazione di relazioni alimentari e comportamentali complesse.
Quindi, le lagune costiere sono ambienti naturali caratterizzati da un’elevata dinamica e da rapidi processi evolutivi che determinano una delle loro caratteristiche più salienti: la breve persistenza

temporale. La vita di una laguna, come elemento costiero e sede di molti equilibri ecologici, si misura non in tempi geologici ma in tempi storici: infatti sono sede di intensi processi di sedimentazione che portano ad una rapida colmata del bacino. La scomparsa delle bocche di comunicazione con il mare è un fenomeno molto rapido, che può aver luogo nell'arco di un anno e che provoca un'accelerazione dei processi di accumulo nella laguna dei sedimenti di origine terrestre ed una dolcificazione delle acque. Il mantenimento artificiale della comunicazione con il mare, mirata essenzialmente a permettere l'entrata nella laguna di risorse di origine marina, è fondamentale per il mantenimento nel tempo di tali ambienti. La fondamentale proprietà dell'ecosistema lagunare è la sua elevata produzione biologica, superiore a quella del mare e mantenuta tale proprio dallo scambio idrico tra i due ecosistemi.

Teoricamente, le lagune costiere dovrebbero avere una produzione annua kg/ha/an superiore di almeno due volte a quella che si registra nelle aree marine costiere. In realtà la maggior parte delle lagune mediterranee è sottoposta ad uno sforzo di pesca paragonabile a quello esercitato in mare ed hanno una resa di poco superiore a quella marina. Ciò giustifica il crescente interesse per la gestione della pesca nelle lagune costiere che è testimoniato, fra l'altro, dalle recenti pubblicazioni da parte della F.A.O. e dall'entità dei capitali pubblici e privati investiti. Le lagune sono ambienti altamente produttivi, fondamentali nell'economia naturale di complessi di ecosistemi estesi su scala continentale.

Gli interventi dell'uomo sull'ambiente lagunare possono creare forti squilibri che mettono in pericolo la stessa sopravvivenza del complesso ecosistema "laguna". In particolare, i pericoli possono consistere nell'accelerazione dei processi erosivi della complessa morfologia lagunare, nel degrado della qualità delle acque e, di conseguenza, di tutti i processi biotici presenti nella laguna. La superficie delle barene si può ridurre per effetto delle maree e dell'incuria dell'uomo, con conseguente perdita di aree ad elevata produzione biologica e di difese naturali dall'energia del moto ondoso. L'erosione della laguna, che si manifesta con l'abbassamento progressivo dei bassifondi, con l'interramento della complessa rete idraulica e con la perdita netta di sedimenti è un processo che porta gradualmente, ma rapidamente, alla trasformazione del complesso ecosistema lagunare.

I sistemi lagunari italiani rivestono un'importanza fondamentale, sia per la loro frequenza e distribuzione lungo le coste sia per le varie richieste gestionali cui sono sottoposti. Gravita sulle lagune costiere una moltitudine di interessi e di esigenze d'uso pluralistiche: aspetti produttivi (pesca ed acquacoltura), urbanistica (molti aggregati urbani si sono sviluppati su sponde lagunari), insediamenti industriali ed energetici, infrastrutture (porti turistici e porti rifugio), protezione ambientale. La gestione integrata di tutti questi aspetti si deve basare su criteri

rigorosi che, attraverso una valutazione di impatto ambientale (VIA), confrontino le varie problematiche e necessità *(Brambati, 1985)*.

Approssimativamente, ai fini gestionali occorre:

- definire adeguati piani, che prevedano una fascia di rispetto intorno al sistema lagunare ed un progressivo allontanamento delle attività agricole verso l'interno; l'ampiezza della fascia di rispetto dipende dal tipo di attività agricola e dalla capacità di fitodepurazione delle cenosi vegetazionali costiere (canneto, tifeto, ecc.);
- mantenere i necessari livelli di acqua salmastra, monitorandone le caratteristiche chimico-fisiche;
- ripristinare e recuperare, anche mediante interventi di fitodepurazione, le aree lagunari che lo richiedano;
- riqualificare le sponde, ove necessario, con progressiva eliminazione delle opere in cemento, al fine di riqualificare il tipo di contatto terra/acqua, che è fondamentale, sia per la riattivazione dei processi naturali di depurazione biologica, sia per aumentare gli spazi disponibili per la nidificazione e, più in generale, per la presenza della fauna caratteristica.

1.2 I sedimenti lagunari

I sedimenti, una matrice complessa e variabile, rappresentano un ambiente chimico-fisico nel quale alcuni organismi possono vivere ma dove, però, possono essere presenti contaminanti, elementi e composti, estranei alla loro natura o comunque in concentrazioni superiori a quelle del livello naturale ("background"). Tali contaminanti, poi, possono essere fisicamente o chimicamente "legati", al punto da non essere biodisponibili, oppure facilmente rimobilizzabili ed in tal caso possono modificare direttamente una gran varietà di fattori su micro e macro-scala *(U.S. Army Corps of Engineers (COE) & Environmental Protection Agency (EPA), Region II, 1984)*.

Il **sedimento** può essere definito come "materiale solido accumulato sulla superficie della litosfera per opera di fattori che agiscono nell'atmosfera, nella idrosfera e nella biosfera": il sedimento è, pertanto, il prodotto di un *ciclo sedimentario* definito come "una serie di eventi e trasformazioni che i materiali sedimentari subiscono ripetutamente nel tempo" e di cui si possono individuare le seguenti tappe:

- degradazione meteorica (fisica e chimica);
- erosione → trasporto → sedimentazione;

- seppellimento;
- diagenesi;
- degradazione.

I frammenti che si staccano da una roccia per effetto della degradazione meteorica e di processi di erosione cadono ai piedi di una parete o di un pendio per poi essere trascinati (trasporto) dalla pioggia, dalle acque dilavanti, dai torrenti, raggiungendo direttamente o attraverso corpi idrici principali il mare. Nei corpi idrici poi gli ioni, che si trovano disciolti in acqua, possono combinarsi in sali insolubili che precipitano sul fondo sottoforma di cristalli. Questa isodinamica è resa essenzialmente possibile da continui scambi di energia tra atmosfera, idrosfera e litosfera (ma anche tra queste e l'interno della terra, e con lo spazio extraterrestre).
Il luogo di arrivo, il punto di raccolta finale dei materiali provenienti dalle rocce nelle terre emerse è il mare: il luogo di richiamo di tutti i processi esogeni. Una volta accumulati (sedimentazione) in fondo al mare, i sedimenti partecipano al "ciclo di eventi" che vede interagire litosfera, idrosfera e atmosfera. Il sedimento incoerente sarà ritrasformato in roccia coerente, con mutamenti di composizione e, in certi casi, di tessitura a causa di fenomeni di cementazione e di compattazione (fasi della diagenesi) *(De Magistris, 1996-1997)*. La massa complessiva dei sedimenti e delle rocce sedimentarie rappresenta una frazione molto scarsa della litosfera: dal 5% al 10% secondo le stime. Questa massa é però diffusa arealmente, formando una "sottile" corteccia sulla superficie della terra, la cosiddetta "copertura sedimentaria": questa non è continua né uniforme ed il suo spessore è estremamente variabile.
Una delle principali caratteristiche delle masse sedimentarie è di essere stratificate, in quanto sono depositate in fasi successive. I tipi conosciuti di sedimenti sono numerosissimi, ma quelli fondamentali, che rappresentano i maggiori volumi, sono pochi: si tratta essenzialmente di fanghi (argilla e silt), sabbie e carbonati (calcari e dolomie) e sali evaporitici. Le ragioni per cui le rocce sedimentarie hanno composizione più varia che quelle ignee e metamorfiche da cui derivano sono diverse: anzitutto nei sedimenti possiamo trovare, oltre a tutti i minerali delle rocce ignee (ottenuti dalla degradazione di queste, sottoforma di cristalli o di frammenti di cristalli), anche altri minerali che derivano:
1) dall'interazione tra minerali delle rocce ignee, formatisi in condizioni di temperatura e pressione elevate, con l'ambiente esogeno (atmosfera e idrosfera): ciò comporta un arricchimento in O_2, H_2O (sia in forma molecolare sia dissociata, H^+ e OH^-) e CO_2 nei minerali dei sedimenti; le condizioni ossidanti danno anche luogo ad una prevalenza del Fe^{+++} sul Fe^{++}, e del Mn^{++++} sul Mn^{++} contrariamente a quanto avviene nelle rocce ignee;

2) da nuove combinazioni di ioni che l'alterazione libera dalle rocce ignee e mette in soluzione.

I principali costituenti dei sedimenti sono qui di seguito elencati *(Angelucci, 1989)*.

- GRANULI O CLASTI: sono particelle che hanno subìto un trasporto e un deposito meccanico; si tratta di frammenti (clasti) di minerali, rocce e sedimenti preesistenti, ma anche di particelle originatesi per accrescimento o aggregazione. Da queste particelle si ricavano notizie sulla provenienza e sul trasporto.
- FRAMMENTI VULCANICI o PIROCLASTICI: sono i materiali, lave-vetro e cristalli, eiettati in aria o sott'acqua dall'attività esplosiva dei vulcani, e depositati poi meccanicamente. L'intercalazione di piroclasti ad altri sedimenti è molto efficace perché permette di fare datazioni assolute e correlazioni cronologiche tra punti diversi.
- PRECIPITATI CHIMICI: sono cristalli e aggregati cristallini separatisi da una soluzione acquosa per via inorganica (o anche mediante biotrasformazioni), oppure sostanze inorganiche amorfe provenienti dalla coagulazione di colloidi dispersi nei mezzi idrici. Questi riflettono le condizioni chimico-fisiche del mezzo o dell'ambiente di deposito, come la temperatura, la concentrazione di vari ioni, la salinità, il pH, l'Eh, la tensione di vapore di gas, la pressione etc…
- SPOGLIE ORGANOGENE RESISTENTI (GUSCI o SCHELETRI): sono i fossili nei sedimenti del passato e derivano dalla fissazione di minerali dentro o intorno al corpo degli organismi (precipitazione biochimica diretta).
- MATERIALI ORGANICI ("parti molli"): sono i resti delle cellule e dei tessuti, cioè di quella che era la parte vivente degli organismi; tutti i sedimenti attuali contengono sostanze organiche: in quelli marini esse aumentano dal mare aperto alla costa e dai sedimenti grossolani a quelli fini.
- Altri costituenti minori possono essere materiali meteorici o extra-terrestri (particelle fini, microscopiche come meteoriti e micrometeoriti) ed altre particelle indigene di origine mista.

I sedimenti possono pertanto essere genericamente definiti come una "collezione" di minerali a grana fine-media-grossa e di particelle organiche che sono depositati sul fondo di laghi, fiumi, baie, estuari ed oceani e che, in un certo senso, sono in grado di "assorbire" ciò che è disperso nel corpo idrico, in particolare quando le condizioni idrodinamiche lo consentono (limitato ricambio di acqua) e quando i sedimenti sono a grana fine. Inoltre, sono un'importante componente dell'ecosistema acquatico perché forniscono nicchie per gli organismi bentonici acquatici, rappresentando così il substrato per una gran varietà di organismi della rete trofica che vivono nei sedimenti stessi o all'interfaccia acqua-sedimento *(Burton, 1992a)*.

I sedimenti costituiscono, quindi, un "sistema", comprendente materia solida e acqua, che evolve

dinamicamente *(Chapman, 1995; Hakanson, 1992)*.
I processi fisici, chimici, e biologici avvengono nei sedimenti come gradienti dinamici che influenzano la biodisponibilità di sostanze tossiche (elementi, specie ioniche e composti) eventualmente presenti, siano essi metalli, metalloidi o sostanze organiche.
Lo strato superficiale (di pochi centimetri) del sedimento è la "porzione attiva" dell'ecosistema, mentre i sedimenti più profondi sono, in genere, "indisturbati". In tal senso, gli strati più profondi possono rappresentare la "memoria storica" dell'attività dell'ecosistema e possono consentire anche valutazioni sull'andamento dell'eventuale inquinamento dell'area considerata (ad esempio un tratto marino costiero) o di un intero bacino lacustre. Occorre, comunque, considerare che anche strati non superficiali di sedimento possono essere reintrodotti nella "porzione attiva" attraverso attività di dragaggio, bioturbazione, forti tempeste ed eventi idrogeologici *(Burton, 1992b)*.
In conclusione, lo studio dei sedimenti di bacini lacustri e del mare, soprattutto in condizioni idrodinamiche che hanno consentito un regime di sedimentazione relativamente costante ed in assenza di significativi fenomeni di rimescolamento degli strati superficiali e profondi, è scientificamente riconosciuto come uno degli approcci migliori per ottenere informazioni "storiche" sull'inquinamento.

1.3 La contaminazione dei sedimenti

Per quanto detto precedentemente, i sedimenti (ed in particolare i sedimenti marini e lacustri) rappresentano il comparto ambientale identificabile come il punto di raccolta finale sia dei materiali provenienti dalle rocce nelle terre emerse sia di quanto sversato nell'ambiente dalle attività dell'uomo. In tal senso il loro studio e, in particolare, l'analisi del livello di inquinamento ad essi associato permettono di ottenere importanti informazioni sul livello di contaminazione dell'ambiente al quale sono direttamente riconducibili. Pertanto, quando si parla di inquinamento in un ecosistema acquatico è necessario riferirsi non solo al livello di contaminazione delle acque ed all'eventuale accumulo dei contaminanti negli organismi, con conseguente effetto tossico, ma anche ai sedimenti, che nel ciclo degli inquinanti costituiscono un anello importante sotto molti punti di vista.
Due sono gli aspetti più preoccupanti dei fenomeni di contaminazione:

- l'alterazione, soprattutto chimica e biologica, dell'ambiente sedimentario (marino o lacustre) naturale;

- l’accumulo e la trasformazione di "sostanze nocive" entro il sedimento, la loro successiva cessione alle acque sovrastanti ed il possibile trasferimento nella catena trofica.

I contaminanti seguono tutti i normali processi sedimentari dei composti naturali: trasporto, deposizione, (ri)mobilizzazione, ecc. Si può quindi, in un certo senso, considerare l’inquinamento dei sedimenti come un aspetto particolare dei processi sedimentari (*Forstner, 1989, Salomos & Forstner, 1980*).

I contaminanti possono alterare l’ambiente sedimentario per la loro composizione e/o quantità:

- Se sono composti, o più genericamente sostanze, non esistenti in natura si possono innescare reazioni estranee all’ambiente sedimentario naturale;
- Se la quantità di sostanze inquinanti è "eccessiva", si possono verificare profondi cambiamenti dell'ecosistema sino ad avere la sostituzione del vecchio ambiente con uno nuovo *(Selli et al., 1991; El Bilali, 2002).*

Quando si parla genericamente di contaminanti in realtà si fa riferimento ad una quantità difficilmente stimabile di elementi, specie ioniche, composti organici ecc.

Sempre in generale si possono individuare alcune principali classi di contaminanti, rilevanti dal punto di vista tossicologico ed ambientale.

La classe probabilmente più vasta è quella dei cosiddetti "microinquinanti organici". A puro titolo di esempio, in questa classe vengono generalmente compresi i pesticidi, fitofarmaci, i PCB (policlorobifenili) ed altri composti clorurati, le diossine, gli IPA (idrocarburi policiclici aromatici), gli idrocarburi di origine petrolifera, i fenoli ecc.

Poi sono da tener presente molte specie ioniche quali ad esempio nitriti, nitrati, fosfati, ammonio (generalmente classificate insieme al carbonio organico come "nutrienti”), cloruri, fluoruri, solfati ecc.

Infine, è necessario considerare gli elementi, generalmente raggruppati in tre classi: maggiori (calcio, magnesio, sodio e potassio), minori (ad esempio: manganese, ferro ecc.) e "in traccia", questi ultimi effettivamente rilevanti da un punto di vista tossicologico ed ambientale.

Nell'ambito degli elementi in traccia, quelli di maggior rilievo dal punto di vista tossicologico/ambientale vengono, in modo non molto corretto, chiamati "metalli pesanti" (dall’inglese *heavy metal*). I metalli pesanti generalmente considerati in studi ambientali sono il mercurio, il cadmio, l'arsenico, piombo, il rame, il nichel, il cromo e, in misura minore, il vanadio, il cobalto, il bario (ed altri ancora).

All'interno del gruppo di elementi in traccia, è opportuno fare un'ulteriore distinzione, in base agli effetti sugli organismi e sulla salute dell'uomo *(Geldmacher-vonn Mollinkrodt, 1990)*:

- elementi tossici: sono gli elementi che hanno effetto tossico e possono creare patologie tanto

più gravi quanto maggiore è la concentrazione del metallo e la durata dell'esposizione all'inquinante. A questa classe appartengono, in prima approssimazione elementi come mercurio e cadmio (ed altri ancora).

- elementi essenziali: sono gli elementi che, in apporti insufficienti, possono compromettere una o più funzioni vitali dell'organismo, mentre il ritorno dello stesso elemento a livelli fisiologici determina la scomparsa della patologia rilevata. Tuttavia, un apporto eccessivo può determinare effetti negativi ed in questo caso l'elemento assume le caratteristiche di tossicità. A questa classe appartengono, in prima approssimazione, elementi come selenio e cobalto.

Gli elementi essenziali possono a loro volta essere suddivisi in tre sottogruppi:

✓ elementi con dimostrate funzioni essenziali per i quali sono conosciuti gli effetti chimici negativi nell'uomo derivanti da un apporto giornaliero insufficiente (come nel caso di fluoro, cromo, ferro, rame, zinco, selenio, iodio, cobalto);

✓ elementi per i quali sono stati studiati i danni derivanti da un apporto insufficiente solo negli animali e nelle piante (tra i quali silicio, manganese, cobalto, nichel, molibdeno);

✓ elementi con funzioni essenziali supposte, dei quali non si conoscono ancora i meccanismi d'azione (arsenico, vanadio, stagno, antimonio).

I metalli possono essere presenti in ambiente acquatico (acqua/sedimenti) in varie forme: come ioni liberi e quindi solubili in acqua, come complessi solubili organici (umici, a basso peso molecolare) e inorganici, come specie ioniche facilmente scambiabili, come precipitati di ossidi e idrossidi, co-precipitati con idrossidi colloidali di ferro e manganese, come complessi organici insolubili, come solfuri insolubili e come forme residuali della roccia madre (ed in questa forma sono generalmente assai poco mobili). In confronto ai contaminanti organici non polari, le dinamiche di scambio dei metalli e metalloidi tra i sedimenti e le acque interstiziali e superficiali sono particolarmente complesse *(Power & Chapman, 1992; Chen et al., 1996; Frascari et al., 1984; Guerzoni, 1990; Gupta & Aten, 1993; Hani & Gupta, 1982; Silvestroni, 1992).*

Lo studio del destino dei metalli pesanti nell'ambiente è reso estremamente complesso dal fatto che essi non rimangono nella forma in cui sono stati introdotti originariamente ma, essendo sottoposti ad equilibri in continua evoluzione, hanno la possibilità di migrare da un comparto ambientale all'altro *(Ferguson, 1982; Engler et al., 1977; Fjeld et al., 1994; Forstner & Muller, 1973).* La figura 1 mostra i possibili equilibri a cui sono sottoposti gli inquinanti in un corpo d'acqua.

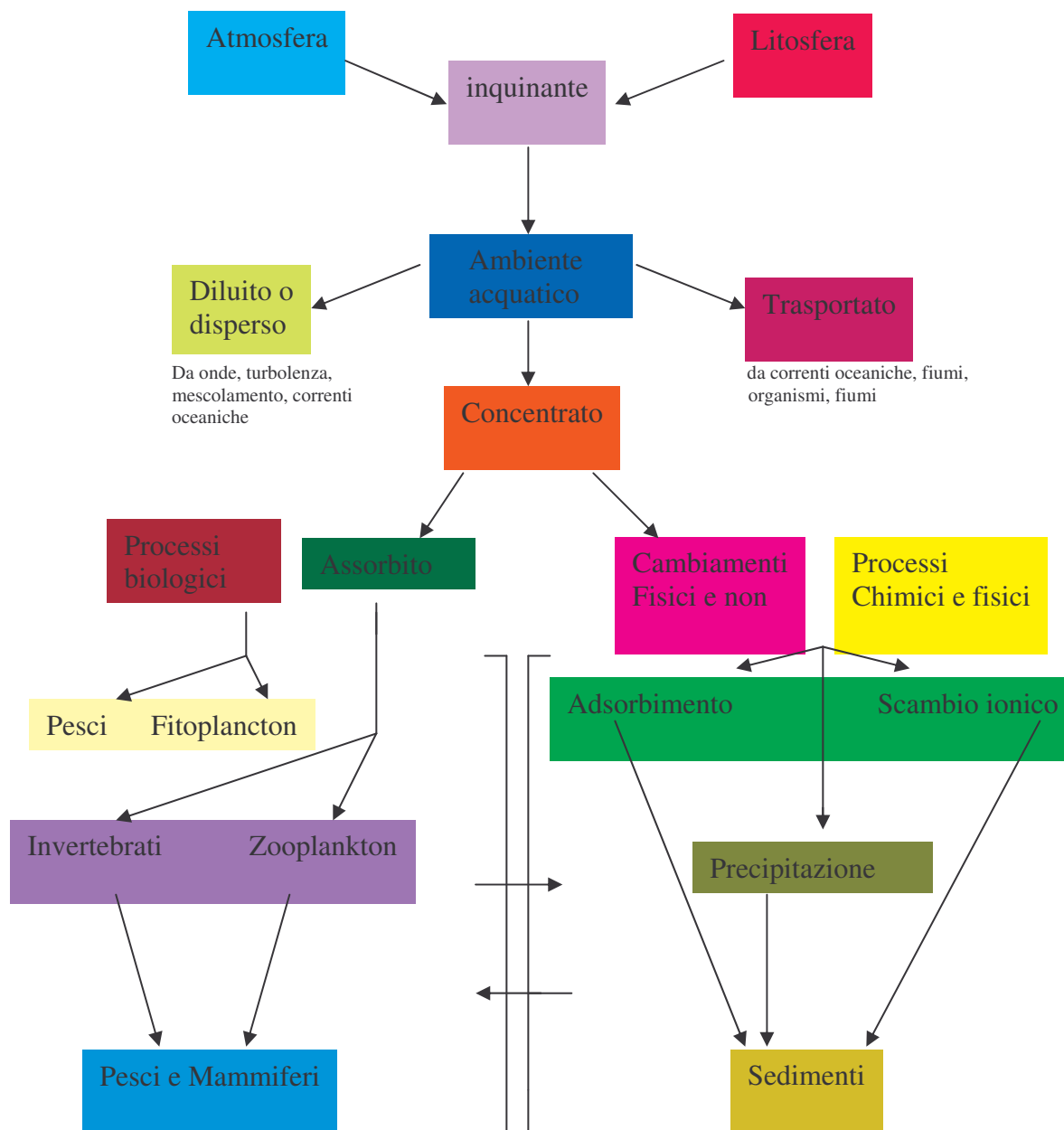



Figura 1. Possibili equilibri a cui sono sottoposti i contaminanti *(Fergusson, 1982)*.

I principali fattori che influenzano la forma chimica del metallo in acqua sono:

A) pH.

Gli ambienti acidi favoriscono la presenza della specie ionica del metallo rendendo così alta la sua concentrazione nella fase acquosa. Essi risultano allora essere in condizioni di pronta assimilabilità e, pertanto, in grado di indurre fenomeni di tossicità, nonché di entrare nella rete trofica. Diversamente, all'aumentare del pH diminuisce, generalmente, la solubilità dei metalli a causa della formazione di ossidi ed idrossidi che precipitano con conseguente drastica diminuzione della loro assimilabilità.

B) Sostanze organiche

Il contenuto di sostanze organiche e dei loro prodotti di decomposizione nei sistemi acquatici riveste una grande importanza per quanto riguarda il destino dei metalli in traccia *(Lietz & Galling, 1998)*. Tali sostanze organiche e i loro derivati agiscono sull'equilibrio dei metalli in soluzione mediante reazione di complessazione, con i conseguenti molteplici effetti:

- aumento della solubilità dei metalli;
- alterazione della loro distribuzione tra forma ossidata e ridotta;
- alterazione della biodisponibilità e quindi della loro tossicità;
- influenza sui processi di adsorbimento dei metalli sul materiale sospeso;
- influenza sulla stabilità dei composti contenenti metalli.

In ambienti naturali acquatici, la quantità di sostanze organiche disciolte dipende dal bilancio tra la produzione di biomassa e la biodegradazione. L'influenza dei composti organici sulla tossicità e l'accumulo dei metalli pesanti è pertanto meno rilevante in ambienti a basso impatto antropico *(Nurnberg, 1983)*, mentre riveste un ruolo fondamentale in acque eutrofizzate o dove siano presenti inquinanti organici di origine antropica. Solo per il rame è stato riscontrato che la distribuzione delle specie dipende strettamente da chelanti organici naturali *(Stumm & Morgan, 1981)*. Gli agenti complessanti organici possono favorire il desorbimento dei metalli pesanti dal materiale sospeso e dai sedimenti per poi rilasciarli, come risultato della rapida biodegradabilità del chelante.

C) Potenziale di ossidoriduzione

Il potenziale di ossidoriduzione è un altro fattore molto importante che influenza il rilascio dei metalli in soluzione da parte dei sedimenti *(Gotoh & Patrick, 1972; Gotoh & Patrick, 1974; Holmes et al., 1974; Patrick & Verlaoo, 1998; Van Ryssen et al., 1998; Millaward & Moore, 1982)*; ciò è dovuto al fatto che solubilità e formazione di complessi dipendono dallo stato di ossidazione del metallo quindi, in funzione del tipo di ambiente ossidante o riducente variano le forme sotto le quali sono presenti i metalli. L'anaerobiosi dei sedimenti porta, ad esempio, alla

riduzione del ferro trivalente a ferro bivalente, con conseguente effetto sulla possibile precipitazione. Gli elementi maggiormente influenzati da questo parametro sono quelli caratterizzati da più stati di ossidazione come il ferro, il rame, il cromo e il manganese; tali metalli partecipano alle reazioni di ossidoriduzione che avvengono nei sedimenti, regolate dalla stabilità relativa dello stato ossidato o ridotto delle specie che prendono parte alla reazione. I solfuri insolubili di molti metalli pesanti, che si sono formati in condizioni ridotte, possono poi essere ossidati quando le condizioni diventano aerobiche, prima a zolfo elementare e poi a solfato, rilasciando lo ione solubile del metallo. Perciò a bassi pH e sotto condizioni ossidanti, gli ioni liberi sono presenti in maggiori quantità e così sono, in genere, più biodisponibili. Sotto condizioni riducenti, i metalli sono presenti soprattutto come solfuri insolubili e sono scarsamente biodisponibili *(Burton, 1992b).*

D) Salinità

La salinità è un altro importante parametro che influenza, direttamente e indirettamente, il rilascio dei metalli pesanti dai sedimenti nelle acque sovrastanti *(Salomons & Forstner, 1984).* L'influenza della salinità è trascurabile in ambienti marini dove rimane relativamente costante, ma assume fondamentale importanza negli estuari e negli ambienti di transizione dove c'è il mescolamento delle acque dolci con quelle salate *(Salomons, 1980).* I metalli rilasciati vengono infatti complessati dallo ione cloruro e da altri leganti diventando così meno probabile il loro riadsorbimento sul particolato sospeso.

Gruppi quali $-SiOH^-$, $-Al(OH)^{2-}$, $-AlOH^-$ (che si trovano nelle argille) ed altri gruppi idrossilici, carbossilici e fenolici, presenti nei composti organici sono i principali responsabili del processo di adsorbimento: tra questi gli acidi umici hanno una capacità di scambio piuttosto elevata.

Anche il pH gioca un ruolo fondamentale nei processi di adsorbimento dei metalli sulle argille, poiché lo ione H_3O^+ compete con i cationi degli elementi in traccia con conseguente parziale rilascio di questi ultimi.

Un'altra fase solida alla quale si legano i metalli sono gli ossidi e idrossidi di ferro e manganese che possono essere presenti nei sedimenti in forma amorfa, cristallina o microcristallina, come rivestimenti di minerali o finemente dispersi. Lo stato di ossidazione del ferro e del manganese dipende dalla concentrazione dell'ossigeno e dal pH *(Manahan, 1994)*; per questo motivo, nelle acque di fondo tali elementi si trovano nelle loro forme ridotte come Mn^{2+} e Fe^{2+}, mentre li troviamo nelle forme ossidate insolubili, come $Fe_2O_3\ (H_2O)_x$ e MnO_x in presenza di ossigeno e a pH neutro o debolmente basico. Altri due fattori influenzano lo stato di ossidazione del ferro e del manganese: la presenza di ioni inorganici quali bicarbonati, solfati e fosfati e la presenza di

sostanze organiche contenenti gruppi carbossilici o idrossilici che possono ridurre il Fe^{3+} e il MnO_2.
La facilità con cui le fasi solide presenti nei sedimenti adsorbono i metalli pesanti può essere così schematizzata:

MnO_2>acidi umici>ossidi di ferro>argilla.

Così la conoscenza dei fondamentali fattori fisici, biologici e chimici che influenzano la bioaccumulazione è necessaria per valutare l'impatto di interventi quali, ad esempio, le operazioni di dragaggio ed il successivo sversamento del materiale dragato in mare aperto *(U.S. Army Corps of Engineers, 1989a)*. I metalli liberi (per es. Cu^{+2}) sono considerati i più tossici per gli organismi acquatici, proprio per questo è importante conoscere le dinamiche con cui si legano, controllando le condizioni al contorno (come pH ed Eh) e le capacità di adsorbimento/desorbimento *(Burton, 1992b)*.
In generale, l'uptake dello Zn non è legato alla salinità; il Cu è influenzato soprattutto dalla complessazione organica; l'uptake del Pb aumenta con l'aumentare della salinità; l'uptake del Cd è legato inversamente alla salinità *(U.S. Army Corps of Engineers, 1989a)*.

Nelle aree di transizione, la distribuzione di metalli in traccia è principalmente influenzata dal mescolamento indotto dal vento e da processi di turnover. Comunque, la conoscenza di come questi cambiamenti delle condizioni fisiche e biologiche influenzino la (ri)circolazione di metalli in tali ambienti è ancora inadeguata. Un punto centrale in questo problema è lo scambio dei metalli in traccia tra le fasi solubili e particolate controllato da particelle di origine biotica e abiotica, che sono i principali trasportatori tra la fase acquosa e i sedimenti *(Pohl et al., 1998).*
Tutti i metalli hanno un comportamento di tipo conservativo, ma ci sono grandi differenze tra un metallo e l'altro, soprattutto nella separazione tra le diverse fasi *(L'Her Roux et al., 1998)*.
La rimozione dei metalli in traccia dalla colonna d'acqua e il loro accumulo nei sedimenti sono descritti dal tempo di residenza e dal coefficiente di ripartizione (K_d) tra la soluzione e la fase particolata. Il coefficiente di ripartizione, K_d, definisce il rapporto tra il contenuto dei metalli nella materia sospesa particolata (SPM) e la concentrazione in fase acquosa.
$K_d = C_{SPM}$ (µg g^{-1} SPM) / $C_{disciolto}$ (µg g^{-1} acqua di mare)
Un alto valore di K_d indica una forte affinità tra i metalli in traccia e le particelle sospese.
Le concentrazioni degli elementi in traccia, quali Cd, Co, Cu, Ni e Zn, sono generalmente alte nel SPM (figura 2). Esistono molte ragioni che spiegano ciò, compreso il ruolo giocato dai cicli biologici, gli effetti dei processi di adsorbimento/desorbimento, la dissoluzione durante la

sedimentazione, la diffusione e riciclo biologico all'interfaccia sedimento-acqua *(Pohl et al., 1998).*

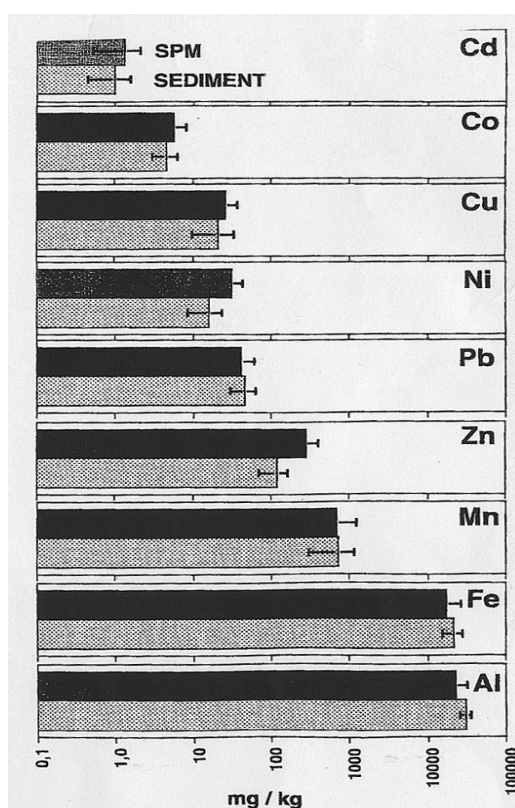



Figura 2. Confronto tra i contenuti di metalli in traccia nei sedimenti (<63µm) e nel SPM (MATERIA Sospesa Particolata), Baia di Pomeranian 1995 ***(Pohl et al., 1998).***

A causa degli apporti antropici, le concentrazioni dei microinquinanti nei sedimenti degli ecosistemi acquatici possono superare di molto i valori naturali di fondo, nelle zone più antropizzate e con alta concentrazione di attività industriale. Un modo per valutare il "peso" dell'inquinamento è dividere la concentrazione per quella attribuibile al fondo naturale dell'area in esame. I valori di riferimento sono in genere basati su misure di concentrazione in suoli e sedimenti di zone limitrofe all'area in studio, che hanno subito un basso impatto antropico. Questi valori-guida sono scelti più o meno arbitrariamente e sono solo uno strumento per la valutazione della qualità dei sedimenti *(Kerdijk, 1989)*. Un esempio è fornito in tabella 1.

Tabella 1. Confronto tra valori di riferimento (condizioni comparabili a quelle di suoli standard) e livelli di fondo naturale *(Kerdijk, 1989).*

Metalli (mg/Kg)	Valori di riferimento	Valori di fondo
Arsenico	29	---
Cadmio	0.8	0.25
Rame	36	13
Cromo	100	72
Piombo	85	21
Mercurio	0.3	---
Nichel	35	29
Zinco	140	68

Riassumendo, la mobilità e la biodisponibilità dei metalli presenti nei sedimenti possono essere influenzate (ed aumentate) principalmente da quattro fattori: (1) abbassamento di pH, (2) cambiamento delle condizioni redox, (3) formazione di complessi organici, e (4) aumento della salinità. I metalli, infatti, non sono permanentemente legati al sedimento, ma possono essere rimobilizzati da agenti chimici e/o biologici, sia nel comparto sedimentario che nella colonna d'acqua. Si può, in prima approssimazione, affermare che la "rilevanza ecologica" dei metalli nei sistemi sedimento/acqua è determinata dalla loro mobilità piuttosto che dalla loro concentrazione. Proprio per questo suscitano maggiore interesse gli ecosistemi acquatici ed, in generale, gli ambienti nei quali possono facilmente avvenire fenomeni di scambio e rimobilizzazione *(Forstner et al., 1984, Bourg, 1984; Gulmini et al., 1988; Jones & Turky, 1997).*

Per i metalli pesanti che vengono generalmente presi in considerazione negli studi di carattere ambientale si forniscono, qui di seguito, alcune informazioni generali sulle principali sorgenti di contaminazione, sulla loro diffusione nell'ambiente e sulla loro tossicità.

Cadmio. Il cadmio è presente nella crosta terrestre a basse concentrazioni e si trova spesso come impurezza nei solfuri di zinco e piombo. È stato stimato che più del 90% del cadmio presente nell'ambiente derivi da attività umane mentre solo il 10% è di origine naturale. È utilizzato sostanzialmente nell'industria galvanica; altri impieghi riguardano la produzione di pigmenti, leghe e batterie. Alcuni pesticidi contengono composti del cadmio.

La presenza del cadmio nell'ambiente è influenzata anche dal fatto che le piante hanno un'elevata capacità di accumularlo. I pesci ed alcuni invertebrati sono notevolmente sensibili a questo metallo, anche se è presente a basse concentrazioni. Infatti, alcuni pesci hanno la capacità di concentrarlo: nei loro muscoli è stato riscontrato anche a livelli 1000 volte superiori a quelli

presenti nell'acqua *(Rand, 1995; Scoog & West, 1986; De Witt et al., 1996)*. Per questo, la tossicità del cadmio per gli animali, le piante e l'uomo è stata ben documentata nel corso di questi anni: l'eccessivo accumulo di tale metallo provoca nelle piante clorosi e necrosi, negli animali tossicità e morte, negli uomini gli effetti da intossicazione acuta portano a debolezza, febbre e vomito, mentre gli effetti da intossicazione cronica portano a enfisema polmonare, disfunzioni renali e danni all'apparato scheletrico. Tra gli elementi in traccia, il cadmio, insieme al mercurio, è quello considerato più rilevante in relazione alla tossicità ed ai rischi per la salute dell'uomo. Viene assunto principalmente per inalazione ed in minor modo per ingestione. Quando è inalato, il cadmio è completamente assorbito nei polmoni; inoltre induce ipertensione arteriosa e attacca anche i reni *(Petit & Rucandio, 1999)*. La sua tossicità diminuisce all'aumentare della durezza e dell'alcalinità dell'acqua (*Comans, 1990; Comans & Van Dijk, 1998*).

Rame. Il rame è presente ad alte concentrazioni nella crosta terrestre, sia come metallo nativo sia in molti minerali, come cuprite e malachite. Si trova spesso nel suolo e nei sedimenti in forma poco mobile, legato alla materia organica (acidi umici e fulvici), grazie alla presenza di gruppi funzionali contenenti ossigeno in grado di interagire con lo ione rameico.

Ha vasti impieghi nel settore industriale al pari di elementi come il ferro e l'alluminio ed attualmente l'approvvigionamento si basa essenzialmente su operazioni di riciclaggio. In generale, il rame è impiegato per produrre vari tipi di leghe, componenti elettriche, pitture, lastre per fotoincisioni, pesticidi e fungicidi.

Per il metabolismo di molti organismi viventi, il rame è un micronutriente essenziale. La sua tossicità diminuisce all'aumentare dell'alcalinità dell'acqua, poichè esso può essere complessato da anioni presenti, che impediscono così la sua azione tossica; analogamente, la presenza di composti organici può ridurre gli effetti tossici indotti da tale elemento *(Pagano et al., 1996)*. L'effetto tossico sugli organismi è notevole, tuttavia popolazioni di specie tendenzialmente opportuniste, appartenenti soprattutto ai policheti riescono ad adattarsi bene in zone inquinate da elevate quantità di ioni rameici, dando origine a ceppi sempre più resistenti che contengono grandi quantità di questo elemento. Anche i molluschi bivalvi possono accumulare notevoli quantità di rame. Per i vegetali, invece, il rame è un elemento essenziale, infatti quando è presente in concentrazioni minori di 4 ppm si possono presentare delle patologie, mentre quantità superiori a 20 ppm indicano la soglia di tossicità che si manifesta con clorosi e blocco e/o rallentamento della crescita.

Nichel. La presenza di nichel negli ecosistemi acquatici e nelle falde acquifere superficiali e profonde è legata essenzialmente a processi naturali, alla dissoluzione di rocce, ed è quindi

generalmente correlabile al bacino litologico. Non possono, comunque, essere trascurati gli apporti dovuti a processi industriali.

I principali minerali che contengono nichel sono la pentalandite e la garnierite. L'aumento naturale del livello di nichel è legato principalmente alla fase particolata presente in atmosfera: le ceneri del carbone possono contenere, infatti, concentrazioni di nichel variabili da 3 a 10 ppm. Altri contributi significativi sono determinati da processi industriali di purificazione e dalla produzione di leghe con ferro, rame, cromo, zinco. Il nichel trova largo impiego anche nelle officine galvaniche.

Tale elemento è considerato relativamente non tossico; comunque, livelli cautelativi sono adottati per le specie ittiche. Sono stati evidenziati differenti livelli di tolleranza in funzione della specie ittica considerata, degli effetti sinergici e di altri fattori, quali la durezza dell'acqua, il pH, l'ossigeno, etc. E' stato dimostrato che concentrazioni minori di 1 mg/l possono determinare effetti cronici, quali una riduzione di crescita e di riproduzione *(Rand, 1995; Scoog & West, 1986)*.

Piombo. Il piombo è presente nella crosta terrestre in misura ridotta: il suolo contiene naturalmente piccole quantità di composti di piombo. L'inquinamento causato da tale elemento interessa vari comparti ambientali: acqua, aria e suolo. La sua concentrazione nell'aria cresce molto più rapidamente che nell'acqua e nel suolo; essa è causata principalmente dalla combustione di additivi antidetonanti presenti nelle benzine.

In generale, il piombo deriva da attività industriali, artigianali e da pratiche agricole. Nei sedimenti, il piombo è assorbito fortemente dalle particelle colloidali organiche ed inorganiche; inoltre si può presentare sotto forma di chelati insolubili con la materia organica. La frazione mobile varia notevolmente con il pH. Molti studi hanno evidenziato come concentrazioni di 1 mg/l nell'acqua risultino, in generale, letali o dannose per i pesci, sia per la loro crescita sia per la maturazione sessuale. Concentrazioni inferiori, pari a 0.1-0.2 mg/l hanno, invece, effetti tossici su protozoi e molluschi; su questi ultimi è stata documentata la possibilità di bioaccumulo. Anche la decomposizione batterica della sostanza organica è inibita da concentrazioni di piombo pari a 0.1 ppm *(Rand, 1995; Scoog & West, 1986)*. Il piombo può essere assunto tramite cibi, bevande, acqua, aria e polveri. Esso ha diversi effetti biochimici e fisiologici, che di solito hanno natura deleteria; non ha funzioni essenziali nel metabolismo di uomini ed animali. Tale elemento interferisce (inibisce) con alcuni enzimi: in particolare causa l'anemia, ha effetti sul sistema nervoso periferico (paresi,..) e centrale (mal di testa, tremori, irritabilità, allucinazioni, perdita di memoria, coma, ecc..), sui reni, sul sistema cardiovascolare e su altri organi e tessuti. I composti organometallici del piombo agiscono principalmente sul

cervello; e possono provocare il cancro all'intestino ed ai polmoni *(Hans, 1991)*.

Zinco. Il minerale principale da cui si ricava lo zinco è la blenda; la maggior parte di tale elemento è presente in natura sotto forma di solfuro che, a causa della sua scarsa solubilità, sarebbe difficilmente rimosso dai giacimenti. Esso è ossidato dai batteri in ambiente acido, dando così luogo al solfato di zinco, molto solubile. Lo zinco è impiegato principalmente nei processi di zincatura dei metalli per ritardarne la corrosione, nella preparazione di leghe, nella produzione di ossido di zinco, nell'industria della gomma; è aggiunto anche nei mangimi. La disponibilità dello zinco dipende da alcune proprietà della matrice in cui si trova, come pH, sostanza organica, percentuale di argilla, disponibilità di manganese, ferro, alluminio e condizioni fisico-climatiche. Lo zinco è insolubile se legato ad acidi fulvici o a molecole organiche piccole e ad amminoacidi. La tossicità dei composti dello zinco nei confronti degli organismi acquatici varia in funzione di diversi fattori ambientale ed in particolare della durezza dell'acqua. Inoltre, la presenza concomitante di alcuni metalli accresce la tossicità dello zinco (fenomeno del sinergismo), mentre la presenza di alcuni sali di metalli alcalino-terrosi la riduce (fenomeno dell'antagonismo) *(Pagano et al., 1996; Gardner, 1999)*.

Cromo. Il cromo è presente nella crosta terrestre in concentrazioni variabili ed è ricavato principalmente dalla cromite. Sebbene questo elemento abbia stati di ossidazione variabili tra Cr^{-2} e Cr^{+6}, lo stato di ossidazione comunemente presente in natura è Cr^{+3}.

Il cromo ed i suoi composti sono largamente utilizzati nell'industria: il contributo principale fornito all'ambiente è dato dagli scarichi dell'industria galvanica e dalle concerie.

È stato dimostrato che il cromo, anche se in minima parte, è un elemento essenziale nella dieta di numerosi animali: la mancanza di cromo può causare il diabete, arteriosclerosi, problemi di crescita e cataratta. Gli effetti dannosi più evidenti derivano dall'esposizione al cromo esavalente (cromati) sugli organismi acquatici. I dati presenti in letteratura indicano che il cromo esavalente è, in molti casi, più tossico del cromo trivalente e la tossicità di tale elemento varia notevolmente in funzione di diversi fattori ambientali, come la durezza dell'acqua. Sono state evidenziate possibilità di danni alla fauna ittica anche per concentrazioni inferiori a 0.1 mg/l e possibilità di bioaccumulo in varie componenti dell'ecosistema *(Rand, 1995; Scoog & West, 1986)*.

Arsenico. L'Arsenico è presente in forme trivalenti e pentavalenti nel cibo, nell'acqua e nell'ambiente, ed è largamente distribuito, geologicamente, come componente di circa 245 minerali. Suoli poco evoluti possono contenere 0,1-40 mg/kg di arsenico, e la quantità di tale elemento presente nella biomassa della terra può essere stimata pari a 30 milioni di tonnellate. Le industrie producono circa 50 mila tonnellate per anno; il principale apporto di tale elemento deriva da industrie di prodotti chimici per l'agricoltura, come pesticidi, erbicidi, essiccanti,

additivi per il cibo di animali e anche prodotti farmaceutici, che provocano tutti un impatto diretto sull'ambiente.

Sebbene i composti dell'arsenico sono conosciuti principalmente per la loro tossicità, alcuni di essi presentano un'importante azione farmaceutica. Gli effetti biologici dell'arsenico dipendono marcatamente dalla forma in cui tale elemento si trova: i composti inorganici sono molto più tossici di quelli organici.

Il principale motivo di interesse per tal elemento è la sua potenziale tossicità per gli umani: l'intossicazione acuta caratterizzata da nausea, vomito, dissenteria e forti dolori addominali è relativamente rara. La tossicità cronica si presenta come risultato dell'esposizione a fonti naturali o a causa dell'assunzione di acqua destinata al consumo umano o cibo contaminati. Le concentrazioni di arsenico negli oceani e nei fiumi e laghi non contaminati varia da livelli di concentrazione non rilevabili a pochi µg/l. I livelli più alti di concentrazione di arsenico, anche di mg/l, sono presenti in acque con sorgenti termali o quelle acque in contatto con depositi naturali di arsenico o esposte a contaminazione industriale *(World Health Organization, 1996)*.

I contaminanti mostrano differenti affinità con le frazioni delle fasi solide dei sedimenti (Tabella 2). La maggior parte dei contaminanti, rappresentati dagli elementi in traccia, si ripartisce tra la materia particolata, come i minerali argillosi, gli ossidi/idrossidi di Fe e Mn, carbonati, sostanza organica (ad esempio gli acidi umici) e materiali biologiche (come alghe e batteri). Ricerche *(Eggleton & Thomas, 2004)* hanno mostrato che gli ossidi/idrossidi di Fe e Mn insieme con la sostanza organica rappresentano i principali siti di legame degli elementi in traccia nei sedimenti ossigenati, mentre la formazione di solfuri di metalli domina nei sedimenti anossici.

Tabella 2. I principali siti di legame per i contaminanti nei sedimenti *(Eggleton & Thomas, 2004)*

Contaminante	Frazione sedimentaria
Cu^{2+}	Solfuri
	Sostanza organica
	Residuale
Pb^{2+}	Ossidi di Mn
Cd^{2+}	Ossidi di Fe e Mn
	Sostanza organica
	Cationi/carbonati scambiabili
Zn^{2+}	Solfuri
Cr^{2+}	Ossidi di Fe e Mn
Ni	Residuale
PCB	Minerali solidi/sostanza organica
PAH	Carbonio organico
Organostannici	Sostanza organica
Metilmercurio	Carbonio organico disciolto (DOC)

1.4 Criteri di valutazione della qualità dei sedimenti

La valutazione della "qualità" dei sedimenti si presenta come un argomento arduo da trattare, sia concettualmente sia tecnicamente, poiché i sedimenti sono sistemi molto complessi e altrettanto complesse sono le loro interazioni con l'ecosistema. Pertanto non c'è nessun singolo metodo perfetto per valutare lo stato di inquinamento dei sedimenti. Possono essere utilizzati diversi approcci basati su informazioni ottenibili da vari strumenti di indagine: ci sono solo "tools in the toolbox" *(Chapman, 1995; Houba et al., 1996).*

Nonostante le difficoltà, esistono e si stanno sviluppando nuove teorie e strumenti efficaci per consentire una corretta valutazione: il punto fondamentale è capire che un ambiente complesso merita approcci appropriati. La necessità di sviluppare approcci per la valutazione della qualità dei sedimenti deriva dalla consapevolezza che i sedimenti marini e di acqua dolce possono presentare una contaminazione rilevante sia da metalli che da microinquinanti organici, costituendo quindi un rischio potenziale per l'ecosistema *(Burton, 1992a; Ministry of Environment, Lands and Parks, 1999).*

Le principali difficoltà nella valutazione della qualità dei sedimenti sono:

- ricavare informazioni dal sistema senza disturbarlo. Mantenere il campione integro durante il campionamento, il trasporto e la conservazione è estremamente difficile. Il "comparto sedimento" è composto da molti microambienti, nei quali possono variare le condizioni ossidoriduttive e, più in generale, i processi chimici, fisici, e biologici. Questi influenzano la tossicità ambientale dei contaminanti contenuti nei sedimenti e la loro biodisponibilità per gli organismi acquatici.
- interpretare le informazioni ottenute. I vari metodi di analisi forniscono dati dai quali non è immediato ricavare le informazioni più utili. Il lavoro dei ricercatori deve, comunque, tener conto di leggi e di strategie di gestione che regolano le azioni dei decisori politici. Il contesto in cui vediamo l'ambiente influenza la percezione e valutazione di esso *(Power & Chapman, 1992).*

L'obiettivo di garantire la qualità dei sedimenti è una necessaria e logica estensione della protezione della qualità dell'acqua. La logica di base scelta per assicurare livelli accettabili di qualità dell'acqua è stata quella di limitare la presenza, in acqua, di contaminanti a concentrazioni superiori a quelle considerate "di sicurezza" con il chiaro riferimento alla salute dell'uomo ed alla protezione dell'ambiente (Clean Water Act, CWA) *(Volterra et al., 1994)*: questa filosofia è estesa adesso per i sedimenti ma, per quanto detto, è di più difficile applicazione pratica. Per questo, i programmi precedenti sulla protezione delle acque superficiali

hanno fornito una base di riferimento per quelli relativi ai sedimenti. Tali programmi si concentrano sulla misura della tossicità dei contaminanti e sul mantenimento delle loro concentrazioni sotto i livelli di effetto tossico cronico e acuto *(Burton, 1992a).*

Le prime linee guida per definire la qualità dei sedimenti sono state sviluppate nel 1973 dalla Federal Quality Water Administration, note come "**criteri Jensen**" *(Volterra et al., 1994)*; in seguito sono state adottate dall'USEPA (United States Environmental Protection Agency) e raccomandati dal COE (U.S. Army Corps of Engineers) *(Engler & Mathis, 1989).*

I criteri Jensen comprendono tre fasi per identificare e valutare il grado di pericolosità del sedimento.

La prima fase ha lo scopo di caratterizzare gli inquinanti presenti; consiste di analisi chimiche e fisiche multiparametriche del campione e di saggi biotossicologici globali o di screening (in quest'ultimo caso i risultati vanno confrontati con quelli di bianchi formati alterando il campione iniziale). Inoltre è individuato il gruppo di elementi più rilevanti dal punto di vista tossicologico-ambientale, modificando il pH, aerando, filtrando, chelando i metalli con EDTA, ecc. I risultati ottenuti prima e dopo i trattamenti dovranno poi essere confrontati.

La seconda fase consiste nell'effettuare test di tossicità, verificando le LC_{50} (concentrazione del contaminante che provoca la morte del 50% di organismi).

La terza fase ha lo scopo di correlare la tossicità osservata con quella attesa eseguendo test tossicologici su campioni artificiali ottenuti con "spiking" di contaminanti che si suppone provochino un effetto tossico *(Volterra et al., 1994).*

Nei criteri Jensen vennero individuati, in modo specifico, tre elementi chimici nell'ambito di sette parametri fondamentali (riporati in tabella 3) le cui concentrazioni totali sono calcolate rispetto al peso secco del sedimento. Se la concentrazione di qualche elemento supera il limite numerico, il materiale è classificato come inquinato e inaccettabile per il deposito in mare aperto *(Engler & Mathis, 1989).*

Tabella 3. Criteri per il deposito di materiale dragato sviluppati da "Federal Water Quality Administration" nel 1970 ***(Engler & Mathis, 1989).***

PARAMETRI	Percentuale massima (riferito al peso secco)
Solidi volatili	6.0
Domanda chimica di ossigeno	5.0
Azoto totale di Kjeldahl	0.10
Oli e grassi	0.15
Mercurio	0.0001
Piombo	0.005
Zinco	0.005

Nell'approccio successivo ai criteri Jensen gli elementi da considerare furono portati a dieci (tab. 4).

Tabella 4. Criteri per i sedimenti, EPA ***(Engler & Mathis, 1989).***

PARAMETRI	Non inquinato	Moderatamente inquinato	Altamente inquinato
Solidi volatili	< 5%	5 – 8 %	8 %
Domanda chimica di ossigeno	< 40,000	40,000 – 80,000	80,000
Azoto totale di Kjeldahl	< 1,000	1,000 – 2,000	2,000
Oli e grassi	< 1,000	1,000 – 2,000	2,000
Piombo	< 40	40 – 60	60
Zinco	< 90	90 – 200	200
Mercurio	< 1,0	NA	1,0
Ammoniaca	< 75	75 – 200	200
Cianuro	< 0,10	0,10 – 0,25	0,25
Fosforo	< 420	420 – 650	650
Ferro	< 17,000	17,000 – 25,000	25,000
Nichel	< 20	20 – 50	50
Manganese	< 300	300 – 500	500
Arsenico	< 3	3 – 8	8
Cadmio	-	-	6
Cromo	< 25	25 – 75	75
Bario	< 20	20 – 60	60
Rame	< 25	25 – 50	50

Note: NA= non applicabile - Tutti i valori sono espressi in mg/Kg per peso secco

Programmi completi per la valutazione e per la protezione dei sedimenti dalla contaminazione possono essere trovati in una pubblicazione dell'USEPA (United States Environmental Protection Agency) sul "Managing Contaminated Sediment" e "Sediment Management Standards" dello Stato di Washington e sono basati su un particolare approccio, discusso in seguito: "Apparent Effects Thresold" *(Burton, 1992a).*

I criteri dell'EPA erano tesi a sviluppare un programma di strategia per i sedimenti che includeva l'uso di **criteri di qualità dei sedimenti** (**SQC, Sediment Quality Criteria**), considerato ancora il miglior approccio per la valutazione della qualità dei sedimenti e per la gestione delle problematiche ad essi connesse *(Burton, 1992a).*

Lo sviluppo di criteri per la qualità dei sedimenti si è avuto pertanto nella metà degli anni ottanta. Le ragioni per cui si è manifestata la necessità di tali SQC in aggiunta ai WQC (Water Quality Criteria) sono *(Forstner et al., 1993)*:

- in contrasto alla forte variabilità temporale e spaziale della fase acquosa, i sedimenti sono più conservativi;
- la gestione della qualità dell'acqua necessita di strategie integrate in cui devono essere considerati anche gli inquinanti associati ai sedimenti;
- i piani di gestione sono basati sulla "capacità assimilativa" di alcuni sistemi riceventi e questo richiede una conoscenza delle proprietà delle componenti sedimentarie.

Gli SQC hanno destato particolare interesse perché potrebbero essere strumenti alternativi "se solo" si potesse determinare esattamente quali sono i valori soglia di effetto/non effetto per tutti i contaminanti di potenziale interesse (Contaminants Of Potential Concern, COPC) *(Chapman & Mann, 1999)*.

I criteri di qualità dei sedimenti hanno differenti applicazioni e possono essere usati in differenti modi, qui di seguito elencati *(Visser, 1994)*:

- Come indicatori della qualità dei sedimenti in una specifica area (durante la fase di "screening").
- Per sostenere un programma di campionamento.
- Per interpretare i dati chimici ottenuti dall'analisi dei sedimenti.
- Per identificare i COPC (da considerare nell'analisi del rischio).
- Per identificare i livelli di rischio e determinare i fattori che sono più probabilmente associati agli effetti misurati o potenziali (tossicità dei sedimenti).
- Per determinare se la valutazione del rischio (e, sulla base di questa, la bonifica o il recupero) è necessaria.
- Come base per stabilire gli obiettivi di recupero (durante la pianificazione delle azioni di recupero).
- Come base per sviluppare standard normativi applicabili (durante la pianificazione delle azioni di recupero).
- Per valutare l'adeguatezza del recupero dell'area (fase successiva di monitoraggio).

La valutazione del rischio è un processo che fornisce gli elementi necessari e una "struttura" interpretativa per stimare, in termini probabilistici, il rischio per l'ambiente e per l'uomo. L'obiettivo di questa strategia è di produrre una sistematica e scientificamente solida base per stimare la probabilità di potenziali impatti dei contaminanti nell'ambiente e per porre, poi, le basi per una decisione alla soluzione del problema *(Gentile et al., 1989)*.

La valutazione del rischio, nel caso di sedimenti contaminati, ma anche, in generale, la valutazione del rischio ambientale (Environmental Risk Assessment, ERA) si sviluppa attraverso tre fasi, che possono essere, a loro volta, ulteriormente suddivise:

- Pianificazione sistematica e di raccolta delle informazioni.
- Individuazione delle vie di trasporto dei contaminanti e dei potenziali bersagli (possibili effetti).
- Analisi del rischio.

Per i sedimenti, uno dei punti chiave per la valutazione del rischio è determinare il tipo e il "peso" del potenziale impatto dovuto alla presenza dei contaminanti. L'individuazione di tali

effetti dipende dall'esposizione ai contaminanti che, comunque, può essere anche minima o non esistente se tutti i contaminanti nei sedimenti non sono biodisponibili.
Il secondo step, invece, valuta le relazioni tra le concentrazioni dei contaminanti nei sedimenti e l'incidenza e/o la gravità dell'impatto.
Lo step finale, la vera e propria analisi del rischio, integra il passo precedente stimando l'incidenza e l'intensità di alcuni effetti avversi che hanno una ragionevole probabilità di avvenire *(Chapman & Mann, 1999)*.

Nessun tipo di SQC è necessariamente migliore rispetto agli altri per l'uso nell'ERA, nonostante ci siano sostanziali differenze nelle loro procedure di derivazione che li rendono diversi. Peraltro, in molti casi, gli stessi SQC sono, a loro volta, derivati basandosi sull'analisi del rischio.
I metodi di valutazione devono ovviamente tener conto dei livelli di concentrazione degli elementi di interesse tossicologico-ambientale, ma anche considerare, per quanto già detto, le differenze nella loro biodisponibilità e le caratteristiche chimico-fisiche e sito-specifiche dei sedimenti. Tali metodi dovranno, in genere, aiutare a prendere decisioni relative alla protezione della salute umana e dell'ecosistema (ad esempio opportunità di dragaggio ed eventuale successivo sversamento in mare aperto, controllo delle fonti di inquinamento ecc.) *(Burton, 1992a)*.
Una corretta valutazione in termini di "rischio ambientale" dei contaminanti deve tenere conto di:

1. livelli di fondo naturale (generalmente dipendenti dalla natura litologica delle rocce presenti nel bacino imbrifero che influenza l'area in esame);
2. forma chimica nella quale sono presenti gli elementi ed altri parametri chimico-fisici che influenzano la mobilità degli elementi stessi e quindi la possibilità che siano portati in soluzione e resi biodisponibili;
3. livelli nei siti destinati alla successiva collocazione (nel caso di rimozione o dragaggio).

Per quanto riguarda la valutazione dei livelli naturali dei contaminanti è necessario fare alcune precisazioni. I metalli pesanti (As, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn ecc.) ed altre classi di composti sono comunque presenti nell'ambiente, indipendentemente dall'apporto dovuto alle attività dell'uomo (sorgenti di inquinamento). Si possono quindi, con un'accettabile approssimazione, definire i livelli naturali raccogliendo tutti i valori di letteratura disponibili (relativi alle analisi effettuate nel corso del tempo sui sedimenti di aree non inquinate) e stabilendo alcuni valori (o più correttamente intervalli) che possano essere considerati come valori medi di "fondo naturale" per aree estese. Ovviamente valori scelti in questo modo, pur se hanno una loro validità, sono discutibili a causa delle differenze, spesso sostanziali, che possono verificarsi per anomalie

positive connesse alla presenza locale di un alto fondo geochimico per taluni elementi. È quindi più corretto stabilire dei valori di "fondo naturale" per specifiche aree (o tratti costieri) che possono costituire un riferimento più adeguato *(Ministero dell'Ambiente, 1993).* È difficile fare una stima quantitativa dell'apporto antropico di metalli pesanti nei sedimenti: infatti è necessario sottrarre i livelli naturali definiti per ogni elemento dalle concentrazioni misurate, e la differenza può rappresentare l'immissione, nell'ambiente considerato, derivante dalle attività umane.
Un altro criterio adoperato è considerare, come livello naturale, le concentrazioni medie calcolate dall'analisi di sedimenti campionati in zone vicine, in cui si suppone l'assenza dell'impatto antropico *(Menegazzo Vitturi et al., 1987).*

Una prima valutazione dei livelli di inquinamento "da metalli" nei sedimenti acquatici fu proposta in Germania da Muller, ed è chiamata "**indice di geoaccumulazione**": $\mathbf{I_{geo} = log_2 Cn / 1.5 Bn}$

I_{geo} compara la concentrazione dell'elemento misurata nella frazione a grana fine del sedimento (Cn) con il valore geochimico di fondo (Bn) nell'argilla fossile e nei sedimenti limosi. Tale indice è stato applicato nel fiume Reno. Il maggior limite di questo metodo è che non prende in considerazione gli effetti biologici provocati dai vari elementi inquinanti. Questa situazione può essere parzialmente superata dall'introduzione di un fattore per la tossicità relativa che può tenere conto degli elementi più tossici e perciò favorire l'individuazione delle priorità per misure di controllo e recupero (*Forstner et al., 1993).*
La storia "geofisica", la localizzazione geografica e le caratteristiche del sedimento possono influenzare il carico di inquinanti perciò questi sedimenti di riferimento devono essere scelti in modo che abbiano caratteristiche simili ai sedimenti da analizzare.
L'**approccio basato sulle concentrazioni di fondo nei sedimenti** è un criterio per definire la qualità dei sedimenti, unicamente chimico: non sono presi in considerazione gli effetti sulla componente biotica (*Volterra et al., 1994).*
Nel caso di contaminanti molto pericolosi per la salute umana o per l'ambiente per i quali la presenza nell'ambiente è direttamente riconducibile a sorgenti antropiche (non esistono livelli naturali), i criteri di qualità sono stabiliti in base al più basso livello di rilevabilità strumentale ed il conseguente limite di rilevabilità della procedura analitica adottata per l'analisi del contaminante (**approccio basato sui limiti di concentrazione analitica**). Quando i limiti di rilevabilità sono molto al di sotto delle concentrazioni responsabili di una risposta acuta, conviene utilizzare ulteriori informazioni ricavate da altri approcci (*Volterra et al., 1994*). I risultati ottenibili calcolando le concentrazioni dei metalli pesanti con le tecniche analitiche

usuali non possono essere utilizzati, per quanto detto, come indicatori di inquinamento (infatti, i limiti di rilevabilità sono in genere di ordini di grandezza inferiori alle concentrazioni derivate da processi sedimentari naturali); si dovrà pertanto procedere ad un'analisi del dato in modo tale da produrre informazioni utili anche a differenziare l'origine del metallo (*Campi et al.*).
Il gruppo degli SQC, oggi disponibile, è illustrato in Figura 3 ed è relativo ad alcuni metalli e metalloidi nelle acque dolci e salate *(Chapman & Mann, 1999).*

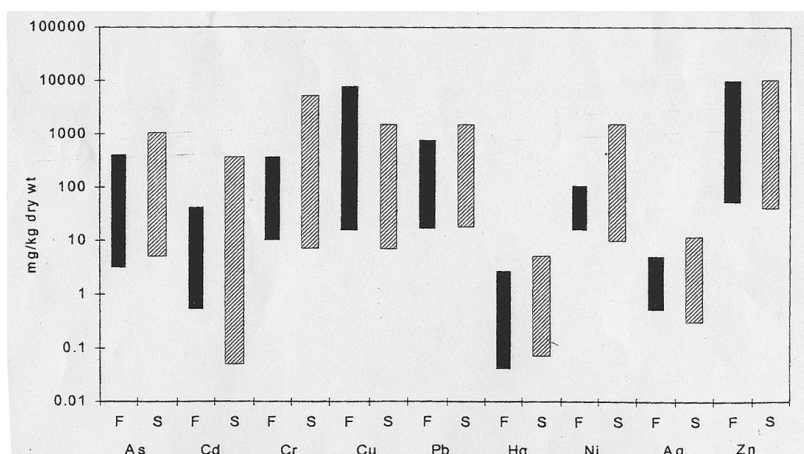



Figura 3. Intervalli DI valori di qualita' dei sedimenti per alcuni metalli e metalloidi (F = acque dolci; S =acque salate), ***(Chapman & Mann, 1999).***

Un parametro di base per una valutazione della qualità dei sedimenti è la **biodisponibilità dei contaminanti** in essi contenuti: i sedimenti possono contenere alte concentrazioni di elementi o composti tossici ma questa condizione non si traduce immediatamente in effetti avversi per l'ecosistema *(Power & Chapman, 1992)*. Infatti, la tossicità dei contaminanti nei sedimenti è influenzata da quanto essi sono legati al sedimento *(Di Toro et al., 1990).*
Altri fattori importanti sono le caratteristiche geochimiche dei sedimenti, i tipi di organismi che possono venire a contatto con i sedimenti e le loro abitudini alimentari *(Power & Chapman, 1992).* Di ancor più difficile valutazione è la possibilità di effetti sinergici dovuti alla presenza di diversi contaminanti *(Di Toro et al., 1990).*
Alcuni fattori fondamentali spiegano perché l'impatto possa essere limitato anche in presenza di significative concentrazioni di contaminanti nei sedimenti, in determinate circostanze. La riduzione della biodisponibilità è legata principalmente alle caratteristiche granulometriche dei sedimenti e alla mobilità (fugacità) di alcuni contaminanti, che possono passare nella fase liquida dove sono più disponibili. Se la solubilità in acqua dei contaminanti aumenta, anche la loro biodisponibilità e l'uptake da parte degli organismi aumenteranno *(Pequegnat, 1989).*
Il destino dei contaminanti nel sistema acqua-sedimento è strettamente dipendente dalla loro tendenza ad essere assorbiti, e quindi dalla loro ripartizione tra le diverse fasi *(Power & Chapman, 1992)*: i coefficienti di ripartizione rappresentano il rapporto delle concentrazioni tra

le due fasi all'equilibrio *(Pequegnat, 1989).*

Recentemente è stato ipotizzato un ruolo dominante dei solfuri nel controllo della biodisponibilità dei metalli sia nei sedimenti marini sia d'acqua dolce. I solfuri, che rappresentano la forma predominante dello zolfo nei sedimenti anossici, hanno la capacità di legare con ioni metallici formando precipitati insolubili nell'acqua. I metalli presenti sotto forma di solfuri insolubili sono assai poco mobili ed in tal senso costituiscono un rischio limitato: è chiaro che la situazione può cambiare se cambiano gli equilibri ossidoriduttivi, in particolare per alcuni elementi.

Molti studi *(Burton, 1992a)* hanno mostrato che i solfuri della fase solida dei sedimenti, che sono solubili negli acidi freddi, definiti **Solfuri Acidi Volatili** (**AVS**), rappresentano il fattore-chiave per controllare la tossicità del cadmio e del nichel e potenzialmente di molti altri cationi di metalli divalenti (rame, piombo e zinco) attraverso i legami con gli AVS. Quando la concentrazione molare di AVS supera quella dei metalli (cioè il rapporto metallo/AVS è meno dell'unità), questi esistono come solfuri di metallo insolubili, che presumibilmente non sono biologicamente disponibili *(Ankley et al., 1993; Ankley, 1996).*

Se l'AVS deve essere utilizzato come un efficiente mezzo per predire la biodisponibilità dei metalli nei sedimenti acquatici, è necessario considerare anche i processi microbici ad esso legati *(Ankley et al., 1991).* L'**approccio AVS** ha un grande limite: solo alcuni elementi possono essere presi in considerazione.

Predire la ripartizione degli elementi tossici (e così la biodisponibilità) è molto difficile a causa dei molteplici possibili processi che possono, contemporaneamente, diminuire o aumentare la disponibilità. Per esempio, i sedimenti ridotti liberano Pb, Cu e Fe, mentre Zn e Hg diminuiscono; i sedimenti ossidati rilasciano Cd, Cu, Pb e Zn mentre Fe diminuisce *(Burton, 1992b).*

In generale, i metalli nei sedimenti hanno bassa biodisponibilità in ambienti ridotti come gli ecosistemi acquatici, ma possono essere altamente biodisponibili in zone dove tale materiale è soggetto ad essiccamento ed ossidazione *(U.S. Army Corpy of Engineers, 1988b).*

Per ottenere un quadro completo della disponibilità totale dei metalli pesanti in un ambiente acquatico, è possibile usare un insieme di "biomonitors" che rispondono in modo differente alle varie sorgenti di metalli biodisponibili *(Rainbow, 1995)*. Per esempio, le alghe sono state largamente usate come indicatori dell'inquinamento dei metalli poiché sono degli eccellenti esempi di bioaccumulatori: per molte specie è stato osservato un rapido uptake di metalli e un bioarricchimento rispetto alle acque circostanti *(Ahlf et al., 1984).*

Il destino dei contaminanti, come già detto, è influenzato dalla loro ripartizione tra le differenti

fasi: i contaminanti disciolti nell'acqua interstiziale (l'acqua interstiziale è l'acqua che permea gli spazi vuoti esistenti tra le particelle del sedimento) rappresentano la componente della contaminazione sedimentaria più biodisponibile e quindi a maggiore tossicità *(Volterra et al., 1994)*. Quindi, l'acqua interstiziale è considerata l'indicatore più sensibile delle reazioni che possono avvenire tra gli inquinanti legati alla fase solida e la fase acquosa *(Forstner et al., 1993; Forstner & Salomons, 1990)*. L'**approccio basato sulla misura diretta della concentrazione degli inquinanti nell'acqua interstiziale del sedimento** assume che la frazione solubile o "libera" di alcuni contaminanti nell'acqua interstiziale è la frazione che in misura maggiore è responsabile della tossicità riferita ai sedimenti. Tale metodo, quindi, si basa sulla stretta correlazione tra la concentrazione dei contaminanti associati al sedimento e quella degli stessi contaminanti presenti nell'acqua interstiziale. Tale approccio è stato affrontato da molti autori e, recentemente, è stato ampliato per implementare le procedure di valutazione per l'identificazione della tossicità (Toxicity Identification Evaluation, TIE) sviluppate per i test di tossicità sui reflui nelle analoghe valutazioni per i sedimenti. Tale identificazione è ottenuta dal frazionamento del campione di acqua interstiziale in frazioni contenenti i principali "gruppi chimici", seguito da test di tossicità e analisi chimiche. Il test di tossicità dell'acqua interstiziale, implica tre passi: isolamento dell'acqua interstiziale dai campioni di sedimento, test di tossicità con acqua interstiziale e applicazione delle procedure TIE alla frazione di acqua interstiziale. Tali test di tossicità possono essere eseguiti su vari organismi di prova: sia specie bentoniche che della colonna d'acqua. La quantità di acqua interstiziale disponibile è spesso il fattore più limitante. Un buon recupero di acqua interstiziale può essere ottenuto solo se vengono raccolte e trattate quantità sufficienti di sedimento, anche se è difficile ricavarne quantità opportune dalla sabbia compattata e dai sedimenti argillosi.

Con questo approccio si ha il vantaggio di poter eseguire test di tossicità acuta e cronica, utilizzando diverse specie (o anche diversi stadi di vita) e stabilire, sia pur generiche, relazioni causa-effetto *(Burton, 1992a)*. Ma ci sono molti svantaggi che derivano principalmente dal campionamento e dalla preparazione di campioni che necessitano di numerose precauzioni *(Forstner et al., 1993).*

Anche nel caso dell'**approccio basato sull'equilibrio di ripartizione (EqP)** si presuppone che l'accumulo e la tossicità degli inquinanti nei sedimenti sia correlato alle concentrazioni nell'acqua interstiziale (dove i livelli di contaminanti sono determinati con il modello di ripartizione e non con l'analisi diretta dell'acqua interstiziale) *(Volterra et al., 1994).* L'approccio EqP è basato sulla normalizzazione della concentrazione dei contaminanti nei sedimenti con il contenuto di carbonio organico (OC) *(Wang et al., 1999).* La teoria è, quindi, la

stessa: all’equilibrio, la massa di contaminanti, presente nell’una o nell’altra fase, può essere stimata dalla misura della massa presente nell’altra fase. Questo metodo è attualmente applicabile essenzialmente ai composti organici apolari.

L’applicazione di questi principi alla valutazione della qualità dei sedimenti fornisce un modo per predire la biodisponibilità (un sedimento può essere altamente tossico ed un altro può non mostrare tossicità per lo stesso organismo anche se entrambi contengono la stessa concentrazione totale della sostanza chimica misurata). I principali vantaggi del metodo EqP si basano sul fatto che tale approccio deriva i criteri chimico-specifici dei sedimenti dal WQC e tiene conto delle differenze nella biodisponibilità di contaminanti adsorbiti dai sedimenti provenienti da differenti siti. Le maggiori limitazioni sono la relativamente scarsa disponibilità di WQC ed, inoltre, il campo di validità limitato perché il metodo è utile soprattutto per sostanze chimiche non ioniche *(Burton, 1992a)*.

I criteri generici di qualità ambientale che usano fattori normalizzati come AVS ed EqP sono insufficienti nel dare una risposta definitiva ma forniscono ottimi strumenti di screening.

Altri metodi usati per sviluppare molti nuovi criteri per la qualità dei sedimenti si basano sulle “bioanalisi” utilizzate, sempre più, nei protocolli di valutazione dell’inquinamento.

L’**approccio bioassay** (basato cioè sull’esposizione di un organismo o di un sistema biotico ad un contaminante) include sia test di bioaccumulo (che misurano quindi un fenomeno) sia test di tossicità (che misurano quindi un effetto). Analisi di questo tipo, “step by step”, sono state proposte come procedure standardizzate *(Forstner et al., 1993)* e possono quindi rappresentare uno strumento essenziale nello sviluppo di un modello concettuale di come gli inquinanti influenzano i sistemi naturali *(Tessier & Turner, 1995; Simmers et al., 1984)*. Nell’approccio si misura direttamente la tossicità di sedimenti contaminati considerando tutte le vie di esposizione. A questo scopo, i test possono essere condotti sull’intero sedimento, su elutriati, su acqua interstiziale e su estratti chimici ottenuti mediante estrazioni selettive con diverse miscele chimiche.

Sebbene gli approcci basati sugli equilibri di ripartizione assumano che l’acqua interstiziale è la maggiore via di assunzione (uptake) dei contaminanti presenti nei sedimenti, anche l’ingestione diretta dei sedimenti può essere un’importante via di assorbimento per alcuni organismi. Le concentrazioni dell’acqua interstiziale, infatti, non possono spiegare tutto l’uptake e gli effetti legati ai sedimenti contaminati *(Chapman, 1995)*. I test sugli elutriati, invece, prendono in considerazione solo l’impatto immediato sulla colonna d’acqua ignorando quello sulle comunità bentiche *(Prater & Anderson, 1977)*.

Il problema chiave nei test di tossicità dei sedimenti è la differenziazione tra dose interna e concentrazione esterna. La concentrazione esterna rappresenta ciò che è misurato nel mezzo esterno (per es. acqua interstiziale e/o sedimento) durante un test: quindi ciò a cui l'organismo è esposto. La dose interna rappresenta ciò che può entrare (e realmente entra) attraverso le membrane biologiche.

Nel caso di contaminanti che possono essere metabolizzati, le analisi dei tessuti degli organismi forniscono informazioni difficilmente utilizzabili.

I test possono essere generalmente differenziati in tre tipi: quelli di primo tipo sono i test standard per la colonna d'acqua, adattati per i sedimenti; quelli del secondo tipo sono specificamente destinati ai sedimenti e misurano principalmente la sopravvivenza o meglio la mortalità degli organismi sottoposti al test. I test del terzo tipo misurano anche risposte croniche, in particolare effetti sulla fecondità e/o sulla crescita.

I "kit test" consentono di effettuare il test utilizzando materiali e reagenti "preconfezionati" (MICROTOX, COMET TEST, ALGAL TOX KIT).

Esempio: ***Microtox***

Test Acuto

Il test misura l'emissione di luce di batteri luminescenti, esposti a campioni, e la compara con l'emissione di luminosità che avviene in un controllo che non contiene campione. La differenza di luminosità è attribuibile agli effetti del campione sugli organismi. I diversi agenti tossici influiscono sugli organismi viventi con differenti velocità riflettendo, così, differenti meccanismi di azione.

Test Cronico

Per test cronico si intende l'effetto di un agente tossico su un organismo quando questo è esposto ad esso per l'intero ciclo vitale. Poiché molti di questi test sono difficili da realizzare sono stati sviluppati test che utilizzano, come bersaglio, le forme di crescita o la capacità riproduttiva degli organismi. Il test cronico del microtox usa la crescita dei batteri luminescenti come bersaglio e l'emissione luminosa di questi per la misura degli effetti tossici.

In generale, i criteri derivanti da metodi basati sull'osservazione di effetti sugli organismi garantiscono un "livello di sicurezza" maggiore rispetto ai metodi basati sull'equilibrio di ripartizione. Le informazioni che si ottengono da questi test conducono a criteri più esaustivi di quelli basati sulle concentrazioni di fondo *(Volterra et al., 1994).*

È possibile aggiungere quantità note di contaminanti a sedimenti di riferimento (non contaminati), che presentano una composizione quanto più simile a quelli presi in esame, e determinare le risposte di tossicità acuta e cronica, rispettivamente LC_{50} ed EC_{50}, *(LC_{50}= 50% di concentrazione letale che indica la concentrazione di una sostanza che provoca la morte del 50% degli organismi; EC_{50}= 50 % di concentrazione efficace, diversa dalla precedente perché l'effetto può non essere la morte)* nella stessa maniera dei saggi tradizionali per l'acqua (**approccio basato sulla tossicità di sedimenti modificati** o **"spiked-sediment"** cioè sedimenti con contaminazione nota, indotta artificialmente) *(Volterra et al., 1994).*

La tossicità di uno specifico contaminante per uno o più organismi (bentonici) è misurata effettuando vari test a differenti concentrazioni del contaminante nel sedimento. I dati di laboratorio sono usati, quindi, per stabilire le relazioni causa-effetto e per predire la concentrazione del contaminante che potrebbe essere nociva al biota residente. Il metodo offre l'opportunità di provare numerose combinazioni di tipi di sedimenti e contaminanti (aggiunti sia singolarmente sia sotto forma di miscele). Questo approccio assume che le condizioni sperimentali di laboratorio simulino il mondo reale *(Burton, 1992a)*, ma non è sempre corretto assumere che i test di tossicità in laboratorio forniscano una misura reale degli effetti biologici in campo e che i sedimenti contaminati artificialmente abbiano lo stesso comportamento dei sedimenti contaminati nell'ambiente: la tossicità dei sedimenti è alterata da fattori ambientali e dalle caratteristiche del sedimento stesso (granulometria, carbonio organico totale, solfuri acidi volatili, salinità, equilibri redox) che possono modificare sia la biodisponibilità degli inquinanti sia la conservazione del sedimento. Le risposte biologiche valutate sono la mortalità, gli effetti sulla crescita e sulla riproduzione e, quindi, gli essenziali cambiamenti fisiologici. Ci si aspetta che i test di tossicità sui sedimenti modificati possano diventare un prezioso strumento man mano che si acquisirà più esperienza ed una sufficiente mole di dati: essi dovrebbero potenzialmente essere usati come validazione di risultati della valutazione dei sedimenti con SQC sito-specifici *(Volterra et al., 1994)*. I principali vantaggi di questo approccio consistono nella possibilità di mettere in relazione la tossicità con specifici elementi chimici e specifiche concentrazioni; inoltre tale metodo fornisce un metodo per raccogliere dati su un gran numero di organismi a differenti stadi di vita *(Burton, 1992a).*

L'**approccio basato sulla tossicità del sedimento tal quale (bulk sediment toxicity test)** consiste nel confrontare la tossicità dei sedimenti raccolti campionati e trasportati in laboratorio, con quella di sedimenti di riferimento dei quali si conoscono i livelli di contaminazione. Nei sedimenti di campo sono aggiunti acqua e organismi acquatici per determinare se tali sedimenti

producono impatti sulla crescita o sulla riproduzione di vari organismi acquatici bentici. Il grado di risposta biologica sarà utilizzato quantitativamente per definire la contaminazione caratteristica dell'area di studio. I valori di LC_{50} ed EC_{50} possono essere determinati, se necessario, per semplice diluizione con sedimenti incontaminati *(Volterra et al., 1994).*

I vantaggi di tale approccio consistono nella possibilità di ottenere una misura diretta della tossicità dovuta a uno o più elementi chimici presenti in un particolare sito; è relativamente semplice e poco costoso; può essere condotto utilizzando una gran varietà di organismi a diversi stadi di vita.

I principali svantaggi risiedono nella mancata identificazione di quali sostanze chimiche sono responsabili della tossicità e nell'assumere che i contaminanti agiscono in modo simile sia nei sedimenti di laboratorio sia in quelli di campo *(Burton, 1992a).*

Inoltre le procedure che utilizzano il sedimento tal quale non possono spiegare direttamente l'impatto dei sedimenti sul sistema acquatico, perché una sostanziale frazione dei costituenti che si misurano in questo modo si trova in forma non disponibile per l'ecosistema.

Con l'**approccio basato sulle concentrazioni residue nei tessuti (bioaccumulo)** si stabilisce una relazione tra le concentrazioni residue di contaminanti in determinati organismi e le concentrazioni degli stessi contaminanti nei sedimenti. I livelli di concentrazioni tessutali ai quali si associa un rischio (o un effetto nocivo) possono essere ricavati attraverso tre metodi generali:

1) Metodo basato sui criteri di qualità dell'acqua (WQC) *(Volterra et al., 1994)*.

Per i contaminanti per i quali sono stati sviluppati i WQC, è possibile determinare una *concentrazione massima "permessa"* (accettabile) *nel tessuto* (MPTC) dalla moltiplicazione di WQC con un appropriato fattore di bioconcentrazione (BCF). Se il BFC non è conosciuto, può essere stimato dal coefficiente di ripartizione. In assenza di WQC, il livello di concentrazione di effetto non osservato in un test di tossicità cronica acquatica per un organismo sensibile può essere moltiplicato da BCF per ottenere una stima del MPTC *(Burton, 1992a).*

2) Metodo sperimentale, attraverso il quale si determina la relazione tra concentrazioni residue ed effetto con test appropriati.

3) Metodo basato sulla salvaguardia della salute umana in cui le concentrazioni residue ammissibili sono definite in base ai rischi per la salute umana.

Le concentrazioni dei contaminanti nei tessuti possono essere misurate direttamente con analisi chimiche o stimate con modelli simili a quelli utilizzati per il metodo dell'equilibrio di ripartizione *(Volterra et al., 1994).* Il vantaggio di questo approccio è che tiene conto della biodisponibilità e non è limitato ad un'unica classe di contaminanti.

Lo svantaggio di tale metodo è dovuto alla sua ancora limitata applicazione. Entrambe le componenti di campo e di laboratorio introducono diverse incertezze che lo rendono non sempre affidabile poiché le relazioni tra le sostanze chimiche nei sedimenti e gli effetti tossici negli organismi devono ancora essere comprese a fondo *(Burton, 1992a)*.

Esistono, inoltre, **approcci basati sull'analisi della struttura e funzione delle comunità bentiche**. Si tratta comunque di criteri largamente sperimentali e sito-specifici, che utilizzano campioni di organismi bentici, paragonando numero di specie, abbondanza relativa, funzione delle comunità, caratteristici di un sito di studio con quelli di un sito di riferimento non contaminato o con un insieme di dati relativi ad organismi legati a sedimenti non contaminati.
Tali approcci sono stati standardizzati per ecosistemi fluviali (con differenze dovute alle caratteristiche geo-climatiche diverse per le varie aree) con indici biotici. Tra questi è largamente usato nell'Europa Continentale l'**EBI** (Extended Biotic Index). Per altri ecosistemi l'approccio è ancora largamente sperimentale e sito-specifico.
Il benthos è di solito raccolto con benne che non differenziano gli strati dei sedimenti. Ciò può condurre a problemi apparenti di interpretazione quando, per es., il benthos vive su uno strato sottile e non contaminato del sedimento che si trova sopra strati contaminati. Se le analisi della struttura della comunità bentonica sono fatte senza tener conto di ciò, queste indicheranno una minore contaminazione e la valutazione della qualità dei sedimenti non sarà corretta *(Chapman, 1995).*
La valutazione della struttura della comunità si riferisce alla distribuzione tassonomica numerica di specie individuali dentro la comunità. La valutazione della funzione delle comunità bentoniche comprende la determinazione del livello trofico e delle caratteristiche morfologiche della comunità. La struttura e la funzione delle comunità sono usate per valutare sia la qualità delle acque sia la qualità dei sedimenti di ecosistemi lotici (in movimento, fiumi) che quella di ecosistemi lentici (fermi, laghi).
La valutazione della funzione e struttura bentonica è un metodo applicabile in campo. L'approccio implica i seguenti step: raccolta, identificazione e successiva classificazione di organismi in base all'obiettivo dello studio. Tale approccio è sviluppato sia per sedimenti di acqua dolce che marini. I risultati devono essere interpretati insieme ad altre variabili relative al sedimento, come la granulometria, e poi devono essere confrontati con quelli relativi a siti di riferimento o di modelli predittivi per individuare i cambiamenti spaziali e temporali nella struttura della comunità bentonica.
Questo approccio può essere usato singolarmente ma si otterranno maggiori informazioni solo se

associato parallelamente ad altre misure chimiche e tossicologiche (spesso è usato insieme al metodo della “Triade” o dell’effetto della soglia apparente, descritti in seguito); in questo modo può essere utilizzato per valutare l’impatto di sostanze chimiche o impatti dovuti allo sversamento di oli grezzi e a sorgenti puntiformi di inquinamento. Il vantaggio principale di questo metodo è che integra le interazioni chimiche di molti inquinanti dando priorità ai siti in base al “peso” dell’impatto osservato ed è scarsamente influenzato dalle vie di esposizione. Gli svantaggi sono che non descrive relazioni causa-effetto, non fornisce criteri chimici-specifici ed è sito-specifico *(Burton, 1992a).*

È possibile estendere tali criteri ad altri ambienti acquatici, usando specie indicatrici la cui presenza è correlata con le concentrazioni, calcolate sul sedimento tal quale, dei singoli inquinanti; in questo modo è possibile calcolare la concentrazione di ogni inquinante alla quale sono presenti il 90% di specie individuali, detta “concentrazione del livello di screening per le specie” (Species Screening Level Concentration, SSLC). Le SSLC sono calcolate in 20 stazioni per tutte le specie e poi confrontate con le concentrazioni di ogni inquinante per determinare la concentrazione del singolo inquinante al di sopra della quale sono comprese il 95% delle SSLC. Tale concentrazione finale di base è detta “concentrazione del livello di screening” o SLC *(Volterra et al., 1994)***.** È necessario tenere presente che il comportamento dei singoli contaminanti può essere influenzato dalla presenza di altri elementi chimici *(Forstner et al., 1993).* Tale **approccio basato sulla concentrazione del livello di screening (screening level concentration)** valuta dati reali di campo, che indicano gli effetti di sedimenti contaminati *(Forstner et al., 1993).*

Lo Stato di Washington ha adottato i “ Sediment Management Standard”, che sono basati sull’**approccio basato sulla soglia di effetto apparente (Apparent Effects Threshold) o AET**. Essi sono stati ufficialmente adottati dal 27 Marzo 1991 e sono diventati legalmente effettivi il 27 Aprile 1991.

I valori AET sono calcolati per ogni inquinante raccogliendo campioni in campo e correlando gli effetti biologici e i dati chimici, quindi questo metodo utilizza dati relativi alle concentrazioni degli elementi chimici nei sedimenti e almeno un indicatore di biodisponibilità/bioeffetto. L’AET di un certo inquinante è determinato come la concentrazione nel sedimento di tale contaminante al di sopra della quale sono sempre osservabili effetti statisticamente significativi *($p \leq 0,5$)*: quindi una volta misurate le concentrazioni dei singoli inquinanti per i vari campioni di sedimenti, questi ultimi saranno distinti in sedimenti con effetto e sedimenti senza effetto a

seconda che presentino o no differenze significative nelle risposte degli indicatori biologici rispetto alle risposte biologiche prodotte dai sedimenti di riferimento. Tali valori possono essere utilizzati per predire gli impatti in base alle concentrazioni di inquinanti trovate nei sedimenti *(Volterra et al., 1994)*. Numerosi tipi di organismi e test biologici possono essere utilizzati per ottenere dati sugli effetti.
L'AET per un dato contaminante è basato su una specifica risposta biologica, in questo caso abbondanza di organismi infaunali, ma può essere calcolato anche considerando un differente punto finale (crescita o sopravvivenza). Calcolando numerosi AET basati su differenti punti finali biologici si ottiene un insieme di valori, i cui risultati possono essere valutati con maggiore accuratezza e sensibilità.
Il metodo AET è utile come strumento di "screening" per fornire una base consistente su cui valutare la contaminazione del sedimento in una data regione e per definire quali campioni o siti di sedimento hanno il più grande potenziale di impatto sull'ecosistema acquatico o, viceversa, la più bassa probabilità di impatto ecologico.
La maggiore limitazione del metodo AET è la sua incapacità di individuare in modo diretto il contaminante che causa l'effetto biologico (osservato), infatti non è possibile separare effetti chimici singoli quando molti contaminanti sono presenti nello stesso campione *(Burton, 1992a).*
La necessità di osservare "sempre" effetti statisticamente significativi nei gruppi di dati vuol dire che i valori AET possono presentare errori relativi ad una sottoprotezione (cioè la frequenza con cui accadono impatti in determinate condizioni può essere relativamente alta, ma non possiamo dire che si verificano "sempre"). L'approccio AET è stato originariamente derivato per valutare la qualità di sedimenti significativamente inquinati (in dimensione ed intensità) in ambienti essenzialmente antropizzati poiché necessita, comunque, di una gran mole di dati *(Chapman & Mann, 1999)*.

Infine, l**'approccio BEDS, Biological Effects Database for Sediment (Database degli Effetti Biologici per i Sedimenti)**, *(Long & Wilson, 1997)***,** include risultati ricavati da vari approcci (per es. quello della soglia apparente o quello basato sui sedimenti modificati). In particolare, due valori sono derivati dai database: uno che rappresenta le concentrazioni al di sotto delle quali ci si aspetta che impatti avversi all'ecosistema accadano raramente (per es. i valori ER-L, Effect Range Low, oppure i valori TEL, Threshold Effects Level); e un altro valore che rappresenta le concentrazioni al di sopra delle quali ci si aspetta che impatti avversi accadano frequentemente (per es. i valori ER-M, Effects Range-Median oppure i valori PEL, Probable Effects Level). La derivazione di questi valori implica una selezione arbitraria di un percentile (per es. 10th per ER-

L; 50th per ER-M) dalla distribuzione degli effetti. La derivazione di TEL/PEL è leggermente differente dalla media geometrica dei percentili relativi ad entrambe le distribuzioni di effetti e nessun effetto (per es. TEL è la media geometrica del più basso 15th percentile dei risultati degli effetti e il 50th percentile dei dati di nessun effetto; PEL è la media geometrica del 50th percentile dei dati degli effetti e dell'85th percentile dei risultati di nessun effetto) *(Chapman & Mann, 1999).*

Come già detto, i sedimenti sono una matrice complessa che, in molti casi, è stata definita in modo troppo semplicistico. Pertanto i sedimenti contaminati richiedono una **gestione ambientale integrata**.

A questo fine, nella metà degli anni ottanta è stato sviluppato l'**approccio basato sulla "Triade di Qualità" dei Sedimenti** (**Sediment Quality Triad, SQT**), ora largamente usato per condurre valutazioni integrate della qualità dei sedimenti, basandosi su misure chimiche, biologiche e tossicologiche.

Una guida generale sull'uso della Triade, fu originariamente fornita da Chapman nel 1990 e successivamente aggiornata dallo stesso nel 1996 *(Chapman et al., 1997).*

La "triade dei sedimenti" è una procedura integrata che usa un'evidenza empirica (osservazione), non essendo basata su teorie. Tale approccio combina tre tipi di analisi che forniscono una misura della qualità dei sedimenti (figura 4):

- "analisi chimica" per determinare il livello di contaminazione.
- "analisi tossicologica" per misurare la tossicità del sedimento nel suo insieme.
- "analisi della struttura delle comunità bentoniche" per determinare, in campo, le alterazioni.

Figura 4. La Triade di Qualità dei Sedimenti che include sia l'osservazione sia la parte sperimentale *(Chapman et al., 1997).*

Tale procedura sembra essere particolarmente promettente dal momento che ogni componente

del sistema contribuisce all'interpretazione delle altre. I dati sono ricavati con una modalità simile all'approccio AET ma in questo caso sono definiti anche gli aspetti biologici per stabilire livelli di concentrazione al di sotto dei quali sono attesi effetti minimi e al di sopra dei quali effetti significativi.

La Triade è raccomandata per le valutazioni della qualità dei sedimenti destinate a determinare *(Chapman et al., 1997)*:

1) L'esistenza e l'estensione della degradazione dei sistemi bentici;
2) La/e causa/e di queste degradazioni, includendo in modo specifico la contaminazione chimica.

Se sono utilizzati sistemi appropriati nell'approccio della Triade, è possibile identificare quei contaminanti fortemente associati con la tossicità e con effetti sul benthos, distinguendoli da quelli che non risultano, immediatamente, d'interesse.

I confronti con "condizioni di riferimento" forniscono la base per le valutazioni e aiutano a conoscere le condizioni sedimentologiche locali. La definizione e la determinazione di un sito di riferimento sono influenzate non solo da elementi scientifici ma anche da considerazioni socio-economiche di interesse del decisore politico. È, comunque, consigliabile paragonare, per es., i sedimenti raccolti in campo a sedimenti di riferimento che hanno caratteristiche naturali geochimiche simili (*Chapman et al., 1997*).

Componente chimica: La prima componente della Triade implica l'identificazione e la quantificazione di contaminanti organici e inorganici presenti nel sedimento con il più basso limite di rilevabilità possibile. In qualche valutazione di screening è utile collegare i dati chimici a disposizione con valori-guida per individuare gli elementi chimici di maggiore interesse.

Componente di tossicità: La seconda componente della Triade include la misura e la quantificazione della tossicità basata su test di tossicità (condotti in laboratorio) sul sedimento tal quale. Studi pilota potrebbero essere utili, anche dal punto di vista economico, per selezionare organismi e punti finali più appropriati per i test di tossicità. L'analisi dei risultati dei vari test di tossicità che presentano diversi punti finali e diverse grandezze di risposta, richiede sia una valutazione basata sul "peso dell'evidenza" (osservazione) sia un approccio basato su un complesso giudizio professionale che tiene conto dei contaminanti e di altri fattori che possono influenzare le risposte degli organismi (es. granulometria dei sedimenti).

Componente benthos: La terza componente implica la valutazione di effetti biologici o alterazioni in campo. I dati sulla struttura e funzione della comunità bentonica infaunale sono usati perché questi organismi sono relativamente immobili e sito-specifici ma possono essere usati anche altri punti finali come i dati istopatologici dei pesci di fondo. La sensibilità delle

specie "indicatori" della contaminazione deve essere stabilita prima che tali indicatori siano usati per la valutazione della qualità dei sedimenti.

Interrelazioni tra componenti: I dati delle tre componenti sono confrontati su basi quantitative e sono normalizzati per "depurare" i valori rispetto a quelli di riferimento, cioè trasformandoli in rapporti rispetto al valore di riferimento (RTR, *ratio-to-reference*). Per determinare i valori RTR, i valori delle variabili specifiche (concentrazione chimica, mortalità percentuale, numero di taxa, crescita degli organismi) sono divisi per il valore di riferimento corrispondente. Questo fornisce un indice di contaminazione chimica, di tossicità e di alterazione biologica per ogni stazione. Tutti i valori RTR (relativi alle tre componenti e ognuno caratteristico di una stazione) sono trasformati in un unico valore principale. Questi valori forniscono indici di contaminazione e sono usati per classificare le singole stazioni. Tali valori RTR possono essere stimati in modi diversi.

I principali vantaggi dell'approccio della Triade consistono nel poter utilizzare questo metodo per qualsiasi tipo di sedimento; non richiede assunzioni a priori riguardo i meccanismi specifici di interazioni di organismi e contaminanti tossici; integra risultati biologici e chimici, di laboratorio e di campo. Le maggiori limitazioni dell'approccio sono che gli "strumenti" statistici non sono pienamente sviluppati; inoltre non fornisce risultati diretti causa-effetto quando più contaminanti sono presenti e non elimina la possibilità che la presenza di contaminanti non misurati possa essere responsabile degli impatti osservati.

In definitiva, fornisce informazioni oggettive per valutare il grado di deterioramento indotto dall'inquinamento e, quindi, può essere considerato uno strumento di indagine potente e di interpretazione immediata anche se applicato solo a progetti su grande scala perché laborioso e costoso *(Burton, 1992a; Chapman et al., 1997).*

Una procedura integrata, proposta da Van de Guethe et al. nel 1991 *(Forstner et al., 1993)*, direttamente basata sulla Triade fu utilizzata per la valutazione sito-specifica di sedimenti altamente contaminati – gli HOT SPOTS ossia i punti caldi – in Olanda.

Per definire la "qualità chimica" dei sedimenti sono stati derivati, dai parametri studiati, due livelli di contaminazione: "SAFETY LEVEL" (livello di sicurezza) e "WARNING LEVEL" (livello di attenzione). Se i tre gruppi di parametri misurati (chimici, biologici ed ecotossicologici) deviano simultaneamente e significativamente dai valori di riferimento, allora il livello di attenzione è stato raggiunto: ciò può significare, ad esempio, che il materiale dragato non può essere risospeso o devono essere applicate speciali precauzioni durante il dragaggio *(Forstner et al., 1993).*

Riassumendo, in circa dieci anni, sono stati sviluppati molti metodi per valutare la sicurezza ambientale dei sedimenti acquatici. Gli approcci della TRIADE, AET ed EqP sono i più usati per derivare livelli degli eventuali contaminanti per una valutazione di qualità dei sedimenti.

Tabella 5. Confronti dei vari approcci per la valutazione della qualita' dei sedimenti *(Burton, 1992a)*.

"APPROCCI"	Chimico -specifici	Sito-specifici	Diversi parametri chimici integrati	Validazione su campo	Costi relativi	Incertezza del metodo[a]
EqP	si	no	no	parzialmente	bassi	Media
AET	si	si	si	si	alti	Medio/bassa
TRIADE	si	si	si	si	alti	Medio/bassa
Tossicità del sedimento tal quale	no	si	si	si	bassi	bassa
Acqua interstiziale	si	si	si	parzialmente	medi	Media
Tossicità dei sedimenti "spiked"	si	si	no	parzialmente	medi	Media
Concentrazioni residue nei tessuti	si	si	no	no	alti[b]	Non conosciuta
Bentos di acqua dolce	no	si	si	si	alti	Bassa
Bentos marino	no	si	si	si	alti	Bassa
Composti organici ionici	si	no	no	no	bassi	Non conosciuta
Metalli	si	no	no	parzialmente	bassi	Medio/alta

a: il grado di incertezza per ogni metodo è soggettivo e riflette le opinioni e le esperienze dei vari autori.
b: il costo di questo approccio potrebbe essere alto se sono analizzati sia i sedimenti sia i tessuti.

Nell'opinione di molti autori un unico approccio non offre tutta la flessibilità, l'attendibilità e la credibilità scientifica che è necessaria per sviluppare criteri nazionali per i sedimenti così come sono stati sviluppati per l'acqua. La valutazione della qualità dei sedimenti è considerevolmente più complessa rispetto alla valutazione della qualità dell'acqua a causa di numerosi parametri sito-specifici che è necessario considerare (biodisponibilità, cinetiche di assorbimento, caratteristiche dei sedimenti, deposizione, erosione e compattazione dei sedimenti, bioturbazione).

Una struttura concettuale che supporta gli approcci esistenti per la valutazione del rischio chimico dovrebbe utilizzare dati relativi all'esposizione chimica e ad effetti biologici sugli organismi riuniti insieme in un "**metodo a gradini**" cioè a step successivi. Questa struttura concettuale può essere utilizzata per sviluppare un approccio per valutare gli effetti delle sostanze chimiche adsorbite dai sedimenti. La valutazione della qualità dei sedimenti (figura 5) inizia nello step 1 con la derivazione dei SAV (Sediment Assessment Value). Tali valori possono essere ottenuti in vari modi: per es. l'approccio EqP potrebbe essere usato per sviluppare i SAV per composti organici non ionici; la normalizzazione AVS potrebbe essere usata per i metalli oppure altri metodi come l'approccio della Triade o dell'effetto di soglia apparente. I SAV del primo step dovrebbero essere usati come concentrazioni di "screening" da paragonare alle

concentrazioni dei contaminanti presenti nei sedimenti.

Se il SAV non è oltrepassato e il margine di sicurezza (il rapporto tra concentrazioni dei contaminanti nei sedimenti e SAV) è adeguato, non è necessario effettuare ulteriori test. Test limitati di tossicità cronica acquatica e stima della bioaccumulazione possono essere richiesti nel caso in cui il margine di sicurezza è piccolo (<10). Se il SAV è superato dalla concentrazione degli elementi chimici presenti nei sedimenti, allora sono appropriate valutazioni aggiuntive: "step 2" o step investigativo. In questa parte di valutazione, si determina se il sedimento contiene contaminanti in quantità tossiche per gli organismi acquatici oppure se le sostanze chimiche con alto potenziale di bioaccumulazione sono sotto i livelli d'interesse. Test aggiuntivi possono essere richiesti per definire la zona o la dimensione dell'area che è impattata dai contaminanti presenti nei sedimenti: lo studio sulle zone d'impatto dovrebbe includere sia misure chimiche sia biologiche. Se la zona d'impatto è considerata grande, dovrebbero essere presi in considerazione ulteriori test e si dovrebbero effettuare test confermativi (step 3). Se le zone d'impatto sono piccole non saranno effettuati ulteriori test ma è possibile che siano richieste limitate azioni di recupero. Il "passo 3" è la parte dell'approccio di valutazione che dovrebbe utilizzare test approfonditi sui sedimenti nelle zone d'impatto per confermare l'effetto dei contaminanti sulla vita acquatica e la capacità di tali composti di muoversi attraverso la catena alimentare giungendo ad altri organismi.

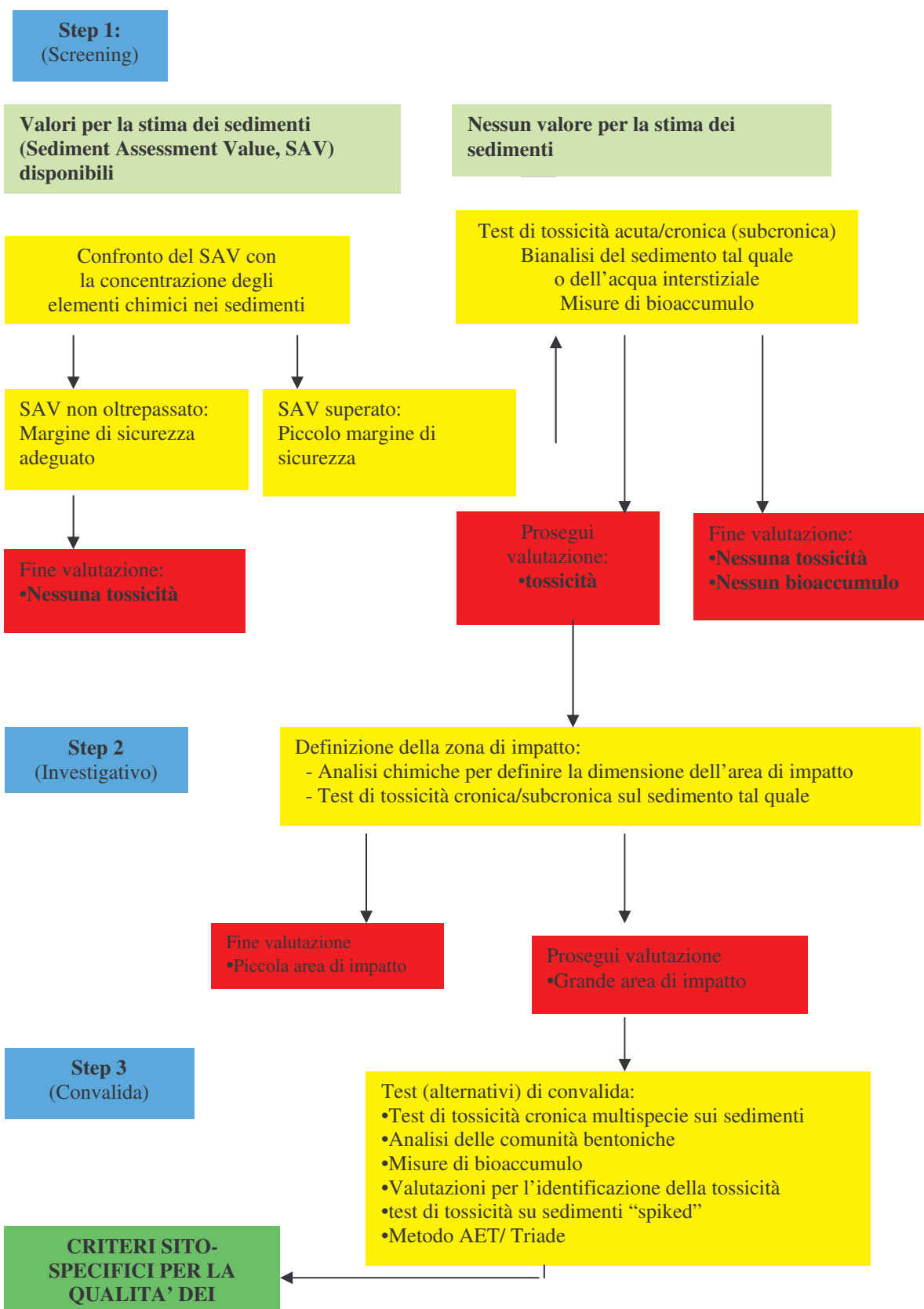



Figura 5. Valutazione chimica e biologica integrata dei sedimenti (Burton, 1992a).

Potrebbero essere effettuati test di tossicità cronica multispecie, bioanalisi di sedimenti modificati, misure di bioaccumulazione e valutazioni sull'identificazione di tossicità o indagini infaunali sempre con lo scopo di determinare gli impatti sulla vita acquatica.
Questa valutazione integrata chimica e biologica dei sedimenti tenta di fornire un approccio "comprensivo" che usa strumenti esistenti per valutare l'impatto dei contaminanti sui sedimenti senza usare criteri inflessibili *(Burton, 1992a).* Un problema fondamentale è l'interpretazione dei dati, per esempio, distinguere gli effetti tossici (antropici) dal "rumore" dovuto alla naturale variabilità nell'ecosistema o da altri fattori che si sovrappongono e confondono, come le caratteristiche chimiche e fisiche dei sedimenti o contaminazioni "naturali".

In definitiva, è possibile affermare che **i sedimenti sono uno dei più comuni problemi mondiali in relazione al loro recupero**: per determinare se il recupero è necessario si richiede una **valutazione del rischio**. Bisogna sviluppare una struttura specifica in virtù della loro matrice complessa perché <u>i sedimenti sono considerati sia una risorsa ambientale sia una fonte di contaminanti</u>**.** Una simile valutazione del rischio inoltre non deve basarsi solo sull'immediato ma considerare anche eventi che potrebbero, anche se improbabilmente, accadere in un lungo periodo *(Chapman, 1995).*
Comprendere le limitazioni relative ai differenti SQC aiuterà anche a determinare il loro ruolo nell'**ERA** (*Valutazione del Rischio Ambientale*) dei sedimenti.
L'ERA si è sviluppato come strumento per aiutare a prendere decisioni ambientali "giuste"; fornisce una struttura nella quale condurre indagini sito-specifiche per valutare i rischi dovuti ad una contaminazione reale; la sua popolarità è dovuta anche al suo approccio vicino al "sentire comune".
Mentre alcuni "decisori" preferirebbero SQC basati sulle concentrazioni, la realtà è che questi non sono appropriati per prendere decisioni ambientali ma possono giocare un ruolo fondamentale nello screening di contaminanti di particolare interesse (COPC) durante lo stadio di formulazione dell'ERA (figura 6).

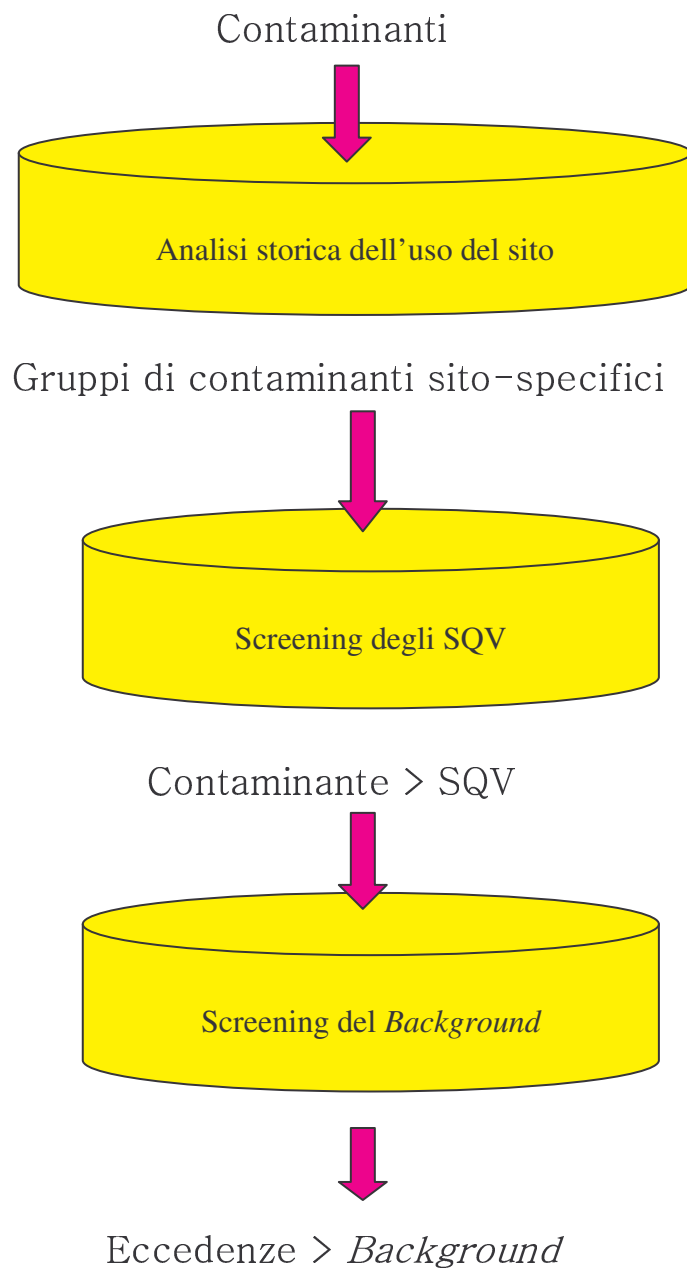



Figura 6. Formulazione del processo di screening dei contaminanti ***(Chapman & Mann, 1999).***

Tale approccio aiuta i decisori nell'indirizzare le azioni e le risorse disponibili verso i siti che presentano caratteristiche di priorità, anche se tali valutazioni sono sostanzialmente più costose rispetto a semplici analisi chimiche i cui risultati possono essere paragonati agli SQC.

(Comunque i costi sono relativamente minori paragonati ai costi di un'azione di recupero o alle conseguenze di una decisione non corretta) *(Chapman & Mann, 1999).*

La realtà è che i "manager ambientali" devono fronteggiare a numerose limitazioni di tempo e risorse; i decisori devono ottimizzare le loro risorse, selezionando solo le informazioni più utili.

L'obiettivo (di tali manager) è trovare un equilibrio tra la disponibilità di tempo e risorse da poter impegnare in analisi ambientali e il tipo\qualità dell'informazione necessaria a prendere decisioni efficaci. Quando le risorse sono limitate o l'interesse di "protezione" è basso, il manager deve essere "reattivo", rispondendo solo quando il problema accade. Quando le risorse sono ampie o l'interesse ad essere protettivo è alto, un manager può essere "proattivo", monitorando il sistema e anticipando problemi, prima che essi accadano. Le risposte reattive sono a breve termine, mentre quelle proattive incidono per tempi più lunghi e sono anche più costose: l'approccio "proattivo" è sicuramente preferibile: infatti in questo modo non solo l'impatto è identificato prima che diventi problematico ma anche il costo di un recupero dovrebbe essere drasticamente ridotto *(Power & Chapman, 1992).*

Il problema della contaminazione dei suoli e, più specificamente, quello dei sedimenti contaminati, è tra quelli più dibattuti, sia per la sua intrinseca complessità sia per le enormi implicazioni socio-economiche sia, infine, perché rappresenta, insieme al problema più generale della gestione del ciclo dei rifiuti, un'evidente priorità per i governi dei paesi industrializzati.
Le politiche di intervento e le procedure tecnico-scientifiche per la valutazione e la gestione dei rischi derivanti da situazioni nelle quali si evidenzia la presenza di contaminazione devono essenzialmente rendere compatibili le problematiche relative al *risk assessment* con quelle relative al *risk management*, con l'obiettivo di selezionare ed effettuare gli interventi a costi e tempi socialmente accettabili.
La fase preliminare consiste nell'individuare "situazioni di contaminazione" e classificarle per definire le priorità degli interventi di risanamento in base alla valutazione dei rischi. Tali interventi saranno finalizzati al raggiungimento degli obiettivi di qualità ambientale, in genere stabiliti relativamente alle ipotesi di riuso dell'area.
Hart et al. raccomandavano di utilizzare un "insieme di criteri" (CLEN-UP PROGRAMME) per identificare le zone che necessitano di un urgente intervento di risanamento**.** Il Cleanup è intrapreso se e quando c'è una seria minaccia per la salute dell'uomo o dell'ambiente.
I fattori determinanti sono *(Van Luin & Plantenga, 1991)*:

- La natura e la concentrazione degli inquinanti.
- L'estensione della contaminazione locale.

Per determinare le priorità del Cleanup, diversi fattori devono essere presi in considerazione:

- A quale usi sono destinati i sedimenti e l'acqua, per esempio pesca, nuoto, ecc.
- Il grado di rischio della contaminazione come risultato del trasporto di silt

contaminato o dell'assorbimento da parte degli organismi;
- Gli effetti sulla qualità dell'acqua superficiale, dell'acqua di falda e dell'acqua potabile.

È ovvia la necessità di definire criteri univoci di valutazione, per questo è indispensabile fare riferimento alle definizioni incluse nel regolamento che stabilirà i criteri, le procedure e le modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, poiché ai fini dell'applicazione della norma ogni ambiguità dovrebbe essere ragionevolmente evitata.

Per quanto riguarda l'Italia, ai sensi dell'articolo 17 del D.L. del 5 febbraio 1997, n. 22 e successive modifiche ed integrazioni, la stessa definizione di <<contaminato>> è difficilmente riferibile ma usando un criterio inverso, si può più semplicemente, anche se molto genericamente, definire <<qualità accettabile>> quella che non provoca danni all'ambiente e all'uomo.

Il Sito inquinato è un sito che presenta livelli di contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche del suolo o del sottosuolo o delle acque superficiali o delle acque sotterranee tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito. Ai fini del regolamento, è inquinato il sito nel quale anche uno solo dei valori di concentrazione delle sostanze inquinanti nei comparti ambientali sopra menzionati risulti superiore ai valori di concentrazione limite accettabili stabiliti nelle apposite tabelle del regolamento.

Il criterio dei limiti di accettabilità (valori accettabili di concentrazione limite) è stato finora largamente utilizzato nella normativa nazionale in campo ambientale. Tale criterio presenta vantaggi e svantaggi facilmente individuabili. Il vantaggio oggettivo più evidente è quello della facilità e rapidità di uso per una valutazione preliminare, pur nei limiti della difficoltà di ottenere tutti i dati necessari (numero spesso elevato di campioni e analisi e conseguenti elevati costi e tempi di esecuzione). Gli svantaggi o, più correttamente, i limiti del criterio per l'applicazione nelle problematiche relative ai siti contaminati, sono relativi alla rigidità di uso che, non prendendo in considerazione la specificità dell'area in studio, può portare a valutazioni non corrette e/o eccessivamente restrittive.

L'uso della metodologia di analisi del rischio può ovviamente ridimensionare il problema, ma, a sua volta, introduce altre difficoltà operative, poiché il problema dei limiti riguarda anche la fase di censimento e di definizione delle liste di priorità di intervento (Piani Regionali per la Bonifica di Aree Inquinate).

I modelli di analisi relativa del rischio sono in genere modelli semplificati a punteggio che forniscono, attraverso l'esame di indicazioni raccolte tramite sopralluoghi, documentazioni disponibili ed eventuali dati aggiuntivi ottenibili con azioni rapide di caratterizzazione, una

valutazione del grado di pericolosità di ogni singolo sito rispetto agli altri. Utilizzando tali modelli, non si giunge pertanto a valutare il rischio in termini assoluti (analisi assoluta del rischio), ma relativi, con il risultato di passare dal numero rilevante dei siti censiti al numero ristretto dei siti su cui effettuare prioritariamente ulteriori valutazioni e successivi interventi.

Tali processi decisionali avranno sicuramente un margine di soggettività, ma è necessario evitare che la selezione dei siti sui quali intervenire prioritariamente sia effettuata solamente su basi emotive che porterebbero a valutazioni tecnico-scientifiche inesatte.

Le successive valutazioni, da effettuare sui siti inclusi nella lista delle priorità possono essere eseguite utilizzando criteri, che tengono conto delle caratteristiche chimiche e fisiche dei contaminanti, il loro comportamento e la loro tossicità; la tabella 6 mostra un esempio canadese dei possibili criteri per la valutazione della qualità dell'acqua e dei suoli.

Tabella 6. Criteri provvisori di valutazione per i suoli e l'acqua in Canada, Consiglio dei Ministri Canadese per l'ambiente, 1991 *(Visser, 1994)*.

PARAMETRI INORGANICI	SUOLO	ACQUA
Antimonio	20	-
Arsenico	5	5
Bario	200	50
Berillio	4	-
Boro (solubile in acqua calda)	1	-
Cadmio	0.5	1
Cromo (°6)	2.5	-
Cromo (totale)	20	15
Cobalto	10	10
Rame	30	25
Cianuro (libero)	0.25	40
Cianuro (totale)	2.5	40
Fluoruro	200	-
Piombo	2.5	10
Mercurio	0.1	0.1
Molibdeno	2	5
Nichel	20	10
Selenio	1	1
Zinco	60	50

Note: tutti i valori in µg/g per peso secco o µg/l.
-: valori non stabiliti

Si può anticipare che, con procedure più o meno complesse e differenziate, la tendenza al ricorso a criteri misti sembra prevalere.

Il D.L. 22/97 ha comunque imposto la necessità di elaborare, a livello nazionale, criteri di valutazione omogenei e guide tecniche per l'effettuazione di operazioni di bonifica. In generale, quanto finora esistente in Italia, soprattutto a livello regionale, si basa su criteri di valore

<<soglia>>, eventualmente corretti da modelli di analisi di rischio che spesso, nella pratica, possono risultare eccessivamente <<semplificati>> dalla necessità di far ricorso a valori di "default" per un numero significativo di parametri di base, dall'insufficiente numero di dati a disposizione e dall'uso di valori medi imposto dalle notevoli disomogeneità dei siti stessi. Per utilizzare il criterio del "valore soglia", occorre definire i valori limite di concentrazione di elementi, specie chimiche e sostanze, essenzialmente per suolo ed acque, superati i quali il sito in oggetto dovrà essere considerato contaminato. In prima approssimazione, tali valori vengono poi anche identificati come obiettivo delle azioni di risanamento.

Nei vari paesi sono proposti e, in molti casi più o meno provvisoriamente adottati, limiti che, oltre alle differenze nella terminologia adottata per definirli, sono stati ricavati da criteri ed obiettivi differenti, sia con riferimento specifico al problema dei siti contaminati sia più generalmente nell'ambito delle politiche di prevenzione di inquinamento dei suoli. Si va da valori definibili di "fondo naturale" (*background values*) e criteri generali di qualità a valori di screening e guideline values specifici che, con differenti sfumature di significato, sono definiti come *trigger, treshold, target, assessment values* sino a valori direttamente riferiti agli interventi come *action, clean-up, remediation values.*

I valori di concentrazione misurati sui campioni prelevati possono essere giudicati solo se correttamente elaborati da un punto di vista statistico. Sia per una comparazione diretta con i valori limite di concentrazione sia per l'uso dei dati nei modelli utilizzati nelle analisi di rischio, è assolutamente necessario avere a disposizione dati attendibili per giungere ad un livello generale accettabile di "qualità dei dati analitici", soprattutto in campo ambientale. Questo obiettivo prevede un impegno sempre maggiore di tutti i paesi nel campo dell'accreditamento dei laboratori, dell'incentivazione alle pratiche interne di controllo di qualità, della produzione di materiali di riferimento certificati *(Cremisini, 1999).*

1.5 Trattamenti di recupero dei sedimenti

Uno dei problemi fondamentali, a grande impatto economico, degli ultimi decenni, è quello della necessità di dragaggio dei fondali dei bacini portuali per restituire la navigabilità ad aree "insabbiate". Il problema fondamentale è quello di trovare allo stesso tempo un adeguato ricollocamento al materiale dragato (fanghi/sedimenti) spesso caratterizzato da elevati livelli di inquinamento (idrocarburi, metalli pesanti, ecc..).

Lo sversamento in mare aperto di materiale dragato nei bacini portuali è stato, inizialmente ed in molti casi, preferito sia per la rapidità ed economicità, sia perché la grande diluizione sembrava

poter minimizzare qualsiasi potenziale impatto negativo nell'ecosistema marino. Solo successivamente, negli anni '60, si è sentita la necessità di un accordo internazionale che regolasse il *"dumping"* a mare, considerando che il materiale dragato contiene non solo materia organica altamente degradabile ma anche elementi chimici potenzialmente pericolosi *(Vale, 1989; Wolfe, 1989; Tack & Verloo, 1991b).*

La Convenzione di Londra sul dumping (*London Dumping Convention*, LDC), entrata in vigore nel 1975, suddivide i contaminanti in due liste: quelli inclusi nella "lista nera" che non possono essere scaricati (mercurio, cadmio, materiali radiattivi, petrolio e derivati, ecc.), e quelli appartenenti alla "lista grigia" il cui rilascio è limitato *(Volterra et al., 1994)*. In particolare, i punti basilari della Convenzione di Londra possono essere riassunti come segue: (1) il divieto completo di scarico dei contaminanti elencati nell'Allegato I della LDC (lista nera); (2) lo scarico di tutte le altre sostanze è soggetto a un permesso speciale (se appartenenti all'Allegato II, lista grigia) o a un permesso generale (per le sostanze non elencate negli allegati del LDC); e (3) il permesso per lo scarico di rifiuti in mare sarà assegnato da un'Autorità Nazionale appropriata in accordo con i criteri contenuti nell'Allegato III della Convenzione *(Nauke, 1989).*

Anche la Convenzione di Oslo è nata come strumento per predire le conseguenze del *dumping* e per convalidare un approccio efficace per valutare l'impatto ecologico del materiale depositato nell'ambiente marino *(Gurbutt & Campbell, 1989).*

La Commissione di Oslo (Convenzione di Oslo firmata nel 1972, ratificata dal Belgio nel 1978) si riunì per ottimizzare una procedura di valutazione ambientale, che deve individuare le diverse alternative di scarico (tra esse è sempre necessario considerare l'alternativa di non-azione, riconoscendo comunque che non è possibile ripristinare le condizioni iniziali intatte, quindi prima del disturbo, dopo un inquinamento), tenendo presente i criteri di qualità ambientale. Infatti, i depositi di materiale dragato e la selezione dei vari ambienti destinati al deposito possono essere valutati in base agli SQC *(U.S. Army Corps of Engineers, 1989b).*

Per classificare il materiale dragato contaminato (Contaminated Dredged Material, CDM), la prima domanda da porsi è se lo scarico o il deposito potrebbero causare effetti nocivi all'ambiente e se così, di quale grado e, conseguentemente, quali precauzioni dovrebbero essere prese per proteggere l'uomo e l'ambiente in un modo efficace.

Molti paesi hanno creato un sistema di classificazione basato sulla determinazione della concentrazione totale dei contaminanti nei sedimenti. I risultati di tali analisi sono paragonati con standard, che corrispondono a differenti livelli di misure di protezione. Questo approccio è semplice e logico se si considera il problema della contaminazione solo di natura chimica. In realtà, come già spiegato nel precedente paragrafo, la relazione tra i contenuti chimici e il reale

impatto ambientale è, per differenti ragioni, molto discutibile: i risultati delle analisi chimiche totali non potranno mai riflettere tutte le differenti circostanze che entrano in gioco, ma possono solo permettere un confronto tra lo stato chimico attuale dei campioni e i valori normali di fondo *(Van Hoof, 1991; Bowmer & Scholten, 1989).* Invece basare la valutazione degli scarichi su test di lisciviazione chimica fornisce informazioni sulla biodisponibilità *(De Wolf & Baeteman, 1991),* la cui conoscenza è fondamentale per determinare il potenziale rilascio di contaminanti in modo tale da evitare, o per lo meno minimizzare, i potenziali impatti ambientali dovuti al dragaggio *(U.S. Army Corps of Engineers, 1988a).*

Anche in Italia è affrontato il problema della gestione dei sedimenti marini, lacustri e fluviali, infatti, aree come la Laguna di Venezia oppure i porti del mar Tirreno e Adriatico necessitano di interventi per mitigare gli effetti ambientali e idrologici dovuti ad un eccessivo accumulo di materiali *(Volterra et al., 1994).* Molto spesso risulta necessario rimuovere i sedimenti dal fondo, per esempio, quando ostruiscono l'entrata dei porti: i porti canali (caratteristici dell'Adriatico) sono soggetti ad interramento per la formazione di barre di foce, formate da sedimenti trasportati dal fiume in piena e dal mare; oppure i porti naturali (caratteristici del Tirreno) sono soggetti ad interramento in seguito ad una disposizione errata dell'imboccatura *(Ragone & Benassai, 1999-2000).*

Le difficoltà nel formulare delle strategie di gestione dei sedimenti dragati sono molteplici: in passato le difficoltà erano di natura tecnica ed economica, adesso bisogna rispettare vincoli e regole ambientali accettati dalla società e dalla pubblica amministrazione, inoltre gli obiettivi sociali e gli interessi associati con le differenti alternative di deposito degli scarichi sono spesso in competizione *(Volterra et al., 1994).*

Le leggi che regolano i depositi di materiale dragato (Direttive del Ministero dell'Ambiente D.M. 24/1/1996, per il rispetto dei vincoli ambientali come anche le sez. 404 del Clean Water Act e sez. 103 dell'Ocean Dumping Act) richiedono, sempre, valutazioni *a priori* per determinare la necessità del dragaggio ed analisi chimiche, fisiche e microbiologiche dell'area (di dragaggio) effettuate da organi tecnici pubblici competenti come ASL o ARPA.

Il dragaggio può essere necessario in diversi casi: ad esempio, per mantenere le profondità navigabili di darsene o canali portuali (dragaggi di manutenzione), per ingrandire canali o bacini navigabili (dragaggi di risanamento), o per trasferire sul litorale in erosione sabbie prelevate da depositi sottomarini, cave (dragaggi per ripascimenti) *(Gentilomo, 1998; Kelderman et al., 1991; U.S. Army Corps of Engineers, 1990).*

Sia la legislazione sia l'interesse pubblico richiedono, quindi, che i sedimenti contaminati devono essere identificati e poi depositati in un modo "ambientalmente responsabile" *(U.S. Army*

Corps of Engineers, 1990). Se non c'è nessuna indicazione di contaminazione, il sedimento può essere dragato e piazzato in qualsiasi ambiente di deposito sia disponibile, per es: acque aperte o confinate o altrove. Quando i sedimenti sono contaminati, potranno essere recapitati presso depositi speciali solo dopo aver subito idonei trattamenti che ovviamente introdurranno ulteriori alti costi. Possono essere effettuati: trattamenti di tipo biologico, di tipo termico, di tipo fisico-chimico e trattamenti combinati.

In generale, il materiale dragato può essere destinato a:

A. Smaltimento in mare
B. Riutilizzo a terra;
C. Smaltimento a terra.

Nel caso A, il rilascio non può avvenire in aree protette (aree archeologiche marine, parchi naturali, zone marine di tutela biologica e di ripopolamento) o in aree sensibili (fascia delle tre miglia dalla costa, praterie di fanerogame). Lo smaltimento libero di materiale fangoso, prevede che questo possa essere disperso dalle correnti. Infatti, la dispersione dovuta alla stratificazione termica, al rimescolamento delle acque ed ai venti invernali, favorisce la degradazione della sostanza. I luoghi soggetti a dumping sono caratterizzati da elevati contenuti di sostanza organica; i metalli in traccia sono associati al particolato fine (80% - 90% di essi è assorbito dalle particelle di diametro inferiore a 10 μm). L'ipotesi di scaricare a mare è la più valutata perché è la più economica e la più comoda; e, poiché i sedimenti di dragaggio portano salinità a terra, la cosa più ovvia è lasciare in mare ciò che proviene dal mare. Per il caso B, il materiale dragato è utilizzato per la ricostruzione di arenili erosi, per il riempimento a tergo di banchine, terrapieni oppure per la ricostruzione morfologica di lagune, rilevati e sottofondi stradali, per arginature, ripascimenti e altri interventi di bonifica. Nel caso C, i materiali tossico-nocivi sono recapitati presso discariche specifiche, dopo aver subito particolari trattamenti. *(Ragone & Benassai, 1999-2000).*

Il processo di dragaggio e successivo smaltimento dei sedimenti è diviso in varie macrofasi che possono provocare inconvenienti igienici ed ambientali: perciò anche se il dragaggio è considerato un'attività operativamente ed economicamente necessaria può comunque presentare effetti negativi, pertanto bisogna adottare adeguate precauzioni durante i processi di scavo, trasporto e deposito del materiale dragato *(Norton, 1989; Vale, 1989).* L'aumento della torbidità, delle concentrazioni di materiale in sospensione, della domanda chimica di ossigeno (COD), della dispersione di nutrienti sono le principali conseguenze negative provocate dalla fase di dragaggio *(Volterra et al., 1994).* Gli effetti chimici delle operazioni di dragaggio maggiormente pericolosi per l'ambiente accadono quando i contaminanti, non legati permanentemente ai

sedimenti, sono rilasciati dal materiale dragato verso l'ambiente per qualche modificazione chimico-fisica *(De Wolf & Baeteman, 1991)*. Il problema della collocazione dei sedimenti deve essere risolto, quindi, tenendo presente le loro caratteristiche. Se sono idonei, la soluzione migliore è quella di destinare i sedimenti dragati ad un impiego utile attuando così programmi di recupero e di risanamento ambientale (creazione di nuove aree, parchi di ricreazione; acquacoltura, agricoltura, forestazione, e orticoltura; riempimento aree estrattive e tumulazione aree di smaltimento di rifiuti solidi; costruzione ed utilizzo industriale; per il capping o come materiale da costruzione, rimpinguamento di spiagge). L'impiego utile, in inglese "*beneficial use of dredged materials*" è supportato dalle convenzioni internazionali (London Convention; Oslo e Paris Convention [OSPAR]) che comunque raccomandano di limitare i dragaggi solo nelle situazioni strettamente necessarie e contrastano l'utilizzo del mare come luogo dove scaricare il prodotto (nocivo o non nocivo) dei dragaggi. In definitiva si può affermare che i materiali dragati non devono essere considerati solo un RIFIUTO ma anche una possibile RISORSA *(Gentilomo, 1998; Kelderman et al., 1991; Lee & Skogerboe, 1984; Leschine, 1989*).

La gestione integrata sia dei rifiuti solidi urbani sia dei residui pericolosi e dei reflui ad elevato carico inquinante (derivanti da specifiche attività industriali) sia dei rischi ad essi connessi può contribuire, in modo indiretto, all'attuazione degli impegni assunti dal Governo Italiano nell'ambito del Protocollo di Kyoto se si considerano le possibilità di trattamento e riuso.

Per quanto riguarda le tecnologie disponibili per il trattamento e la decontaminazione dei suoli e dei sedimenti sono in genere molto costose e spesso, pure abbattendo i livelli di contaminazione, producono i residui del trattamento che poi dovranno essere smaltiti. Le tecnologie ambientalmente compatibili e basate sull'uso di materiali, in alcuni casi essi stessi derivati da residui di processi industriali, sembrano essere una alternativa che merita una attenta valutazione.

La promozione di queste tecnologie deve però essere fondata sul preliminare accertamento dei requisiti di ecocompatibilità dei materiali utilizzati, sulla verifica della loro efficacia/efficienza e sulla rispondenza alla normativa vigente dei prodotti dell'intervento di trattamento.

Molte delle tecnologie di trattamento dei sedimenti sono differenti da quelle utilizzate per il trattamento dei suoli contaminati, a cui sono state apportate opportune modifiche per tener conto delle caratteristiche peculiari dei sedimenti (contenuto d'acqua elevato, massiccia presenza di sostanza organica, ecc.). Al fine di ridurre il costo di bonifica si cerca di riutilizzare i fanghi dragati e bonificati. Le diverse tecnologie che vengono tradizionalmente adottate nel trattamento dei sedimenti contaminati, comprendono uno o più dei seguenti interventi:

- ✓ distruzione dei contaminanti o loro conversione in forme meno tossiche;

- ✓ separazione o estrazione dei contaminanti dai sedimenti solidi;
- ✓ riduzione del volume di materiale contaminato attraverso la separazione delle particelle con maggiore affinità per i contaminanti da quelle più pulite;
- ✓ stabilizzazione fisica e/o chimica dei contaminanti nel materiale dragato in modo che essi siano resistenti alle perdite per lisciviazione, erosione, volatilizzazione, ecc.

A titolo di esempio, sono riportate due tra le principali procedure di trattamento e recupero dei sedimenti contaminati.

- *Termodistruzione della frazione organica e di tutti i contaminanti;* i fanghi di dragaggio vengono sottoposti a temperature comprese fra i 1200 °C e i 1500 °C, evitando la dispersione dei fumi: il prodotto finale è un materiale pozzolanico che viene mescolato al cemento.
- *Estrazione mediante solventi seguita da un processo di solidificazione/stabilizzazione mediante cemento Portlan;* l'estrazione avviene a 36/60°C e riduce la frazione organica del 90%. Il materiale solido ottenuto viene impiegato nelle costruzioni come materiale da copertura.

Nelle ricerche degli ultimi anni le tecnologie più tradizionali, come quelle di distruzione termica, di immobilizzazione e di estrazione, hanno lasciato il posto a trattamenti ritenuti più ecocompatibili, come la "***bioremediation***" e la "***phytoremediation***", che risultano particolarmente promettenti per alcuni contesti di bonifica.

Esistono differenti tipi di *phytoremedition*:

- *Rhizofiltration*, dove le radici delle piante svolgono un ruolo di adsorbimento, concentrazione e precipitazione dei metalli pesanti;
- *Phytoextraction*, accumulo ed estrazione dei contaminanti nei tessuti delle piante da raccolto;
- *Phytotransformation*, dove le piante degradano le molecole organiche complesse in sostanze più semplici ed assimilabili dalle stesse;
- *Phytosimulation* o *plant-assisted bioremediation*, dove le radici rilasciando enzimi e sostanze "esauste", implementano la degradazione microbica e dei funghi;
- *Phytostabilization*, le piante permettono l'adsorbimento e la precipitazione dei contaminanti, riducendone la mobilità e la migrazione nell'acquifero.

Per stimare gli effetti ambientali del deposito di materiali dragati dovrebbero essere scelti approcci semplici e riproducibili, adatti ad un utilizzo di routine, che valutano in modo rapido la possibile mobilità dei metalli dai sedimenti *(Tack & Verloo, 1991a).* Un approccio comune per valutare l'impatto dei sedimenti dragati può essere la valutazione del rischio, che comprende il

rischio di esposizione al contaminante e rischio di effetti biologici. Il calcolo del rischio di esposizione è basato sulla conoscenza del destino e della distribuzione dei contaminanti. Il trasporto dei contaminanti è descritto con un modello matematico per un sito di scarico, e la bioaccumulazione è calcolata da misure sperimentali. La conoscenza della "biomobilità" o biodisponibilità dei contaminanti fornisce un'indicazione relativa di come gli organismi marini saranno esposti ai contaminanti. In questo modo, i sedimenti possono essere paragonati su basi biologicamente realistiche *(Boomer & Scholten, 1989).*

Nell'ambito di un Meeting (Missouri, 1987) sulle "Tecniche per Ridurre i Costi delle Valutazioni dei Sedimenti" fu proposto un approccio che comprende diversi step, in cui il solo step finale fornirà una caratterizzazione completa del sedimento. Sono stati identificati gli elementi del processo di valutazione dei sedimenti che possono aiutare a ridurre i costi provvedendo comunque ad un'adeguata protezione ambientale *(U.S. Army Corps of Engineers, 1988c; Fay, 1989):*

- Un adeguato progetto del piano di campionamento dei sedimenti.
- Un'adeguata raccolta dei campioni e successivo trattamento.
- Applicazione di tecniche di screening chimiche e biologiche quando appropriate.
- Un'analisi del rischio.

Cap. 2 Aspetti metodologici

2.1 Campionamento, conservazione e pretrattamento dei sedimenti

La strategia di campionamento è un momento fondamentale per condurre in modo efficace ricerche riguardanti corpi idrici estesi come fiumi, laghi e mari (*Frache, 2000; Kralik, 1999*).

Per avviare uno studio ambientale è necessario definire i confini dell'area di studio utilizzando cartografie idrografiche e topografiche, evidenziando anche le fonti di contaminazione esistenti, raccogliere informazioni di carattere idrologico, batimetrico, antropico, geochimico; inoltre è importante una valutazione preliminare della granulometria del sedimento**.**

Il volume o il peso del sedimento per ciascun campione, il numero di stazioni e di repliche per stazioni sono caratteristici di ogni studio: nella maggior parte dei casi sarà necessario trovare un compromesso tra le considerazioni statistiche, logistiche ed economiche dello studio (*Volterra et al., 1994; Copodaglio, 1996*).

La variabilità dei sedimenti è regolata da numerosi fattori che sarà necessario considerare per garantire un piano di campionamento efficace. Tali fattori (analizzati in uno studio (*Burton, 1992b*) sui laghi Svedesi) sono qui di seguito elencati:

- le aree di erosione, caratterizzate da depositi consolidati in cui il materiale fine è raramente, o mai, depositato;
- le aree di trasporto, in cui il materiale fine si deposita in modo discontinuo;
- le aree di accumulo, in cui c'è una continua deposizione di materiale fine;
- le dimensioni dell'area in esame (un numero maggiore di campioni dovrebbe essere richiesto nel caso di aree di grandi dimensione);
- la scabrosità del fondo (più campioni dovrebbero essere richiesti se il fondo presenta alta scabrosità piuttosto che in aree con fondo liscio);
- fattori antropici e tipi di inquinamento: i differenti contaminanti, come i metalli e il materiale organico, hanno una differente distribuzione;
- il "clima" chimico nei sedimenti: la distribuzione e la forma chimica di elementi come P, Fe e Mn è influenzata dal pH e dall'Eh nei sedimenti.

La scelta dei punti di campionamento e la frequenza del campionamento, quindi, devono essere stabilite prendendo in considerazione le naturali caratteristiche dell'ambiente in esame, le

possibili fonti di inquinamento e l'obiettivo dello studio ambientale. Anche le informazioni storiche sono elementi molto importanti nel progettare un piano di campionamento redditizio. Un piano mal progettato può portare alla selezione di opzioni di deposito più costose. Inoltre le informazioni storiche aiutano a scegliere, in modo corretto, il metodo di campionamento ottimale.

I metodi più usati per campionare i sedimenti sono *(U.S. Army Corps of Engineers, 1988c)*: (1) "aleatorio", (2) "il peggiore dei casi", (3) "random", (4) "random stratificato", (5) "esauriente".

(1) non è basato su principi scientifici, quindi, è possibile non caratterizzare in modo accurato ed adeguato l'area.

(2) il campionamento dei sedimenti, con tale metodo, è concentrato in aree isolate, identificate come probabilmente contaminate (hot-spot) in base a informazioni storiche. In questo caso non si ha una caratterizzazione dell'intera area in esame (una completa caratterizzazione può essere richiesta, ma in questo caso i costi diventano più alti).

(3) tale metodo è utile quando nessuna informazione storica è disponibile oppure quando dati disponibili indicano che i sedimenti dell'area in esame sono omogenei. In questo caso, l'area può essere divisa in unità delle stesse dimensioni in modo random e il numero di campioni da raccogliere può essere determinato applicando principi statistici.

(4) considera i fattori che, con maggiore probabilità, influenzano l'accumulo dei contaminanti nell'area in esame. L'area è divisa in unità e ogni zona è campionata in modo random; le informazioni sulla contaminazione avvenuta in passato permettono di decidere la direzione dove campionare in modo più intensivo. Questo metodo è simile al (2) perché ci sono unità di campionamento ma differisce da esso perché l'area è divisa in zone e ogni zona è campionata; inoltre permette di caratterizzare la zona con un alto grado di precisione, è basato su principi scientifici e presenta costi più bassi rispetto al (2).

(5) l'area è divisa in uguali unità, ognuna delle quali è campionata. Questo metodo non è raccomandato quando si effettuano campionamenti giornalieri poiché è molto costoso; è utile, invece, quando la contaminazione è largamente distribuita e proviene da varie fonti.

Quindi, in particolare, in laghi e bacini, dove la sedimentazione è abbastanza uniforme, i punti di campionamento possono essere stabiliti seguendo una griglia.

In zone costiere l'immissione di fiumi, gli scarichi urbani, i cambiamenti di salinità, i cicli delle maree e le correnti di fondo rendono difficile ottenere dei campioni che siano rappresentativi; in questo caso il campionamento deve essere fatto in zone selezionate e il più possibile lontano dalla turbolenza generata da tali fattori.

Inoltre per garantire un campionamento efficace è necessario stimare all'inizio il numero di

campioni da prelevare.

La seguente formula fornisce una prima stima del numero di campioni per l'intera area: l'idea è di ottenere un numero di riferimento generale

formula 1: $n' = 2.5 + 0.5\sqrt{a} * F$

dove ***a*** è l'area, ***F*** è "l'accrescimento della spiaggia", una misura che è strettamente correlata alla scabrosità del fondo.

La profondità del campione prelevato è scelta in base all'obiettivo dello studio e dipenderà dal tipo di campionatore utilizzato, dalla natura del sedimento e dalla quantità di sedimento necessaria per l'analisi; anche se in genere per le analisi chimiche e tossicologiche sono d'interesse i primi 5 cm di sedimento *(Volterra et al., 1994)*.

Per il campionamento dei sedimenti sul fondo alla profondità massima di 15-20 cm sono, in genere, utilizzate le *benne*; dovrebbe essere fatto un campionamento preventivo dello strato superficiale (1-3 cm di profondità) poiché questa frazione maggiormente ossigenata non riflette le caratteristiche dei sedimenti più profondi e dovrebbe quindi essere effettuata separatamente. Un altro tipo di campionatore, spesso usato, è il *carotatore* che permette di campionare contemporaneamente diversi strati di sedimento, fornendo informazioni sulla distribuzione e l'accumulo dei metalli pesanti negli strati di sedimento situati a diverse profondità.

Subito dopo il campionamento, è necessaria una valutazione visiva per verificare che i campioni di sedimento siano indisturbati, osservando la torbidità dell'acqua surnatante, eventuali anomalie sulla superficie e se l'interfaccia acqua-sedimento sia intatta. L'acqua interstiziale può essere raccolta in campo oppure estratta in seguito dal campione raccolto; la ripartizione degli inquinanti tra acqua interstiziale e sedimento dipende dalla quantità di materia organica presente, dalla dimensione delle particelle, dalla forma chimica dei contaminanti e dalle condizioni chimico-fisico del sedimento (pH, temperatura, potenziale redox).

E' importante prima delle analisi non alterare le condizioni chimico-fisiche dei sedimenti quindi evitare l'esposizione all'aria soprattutto di sedimenti anossici; trasportarli con cura per evitare la miscelazione dei vari orizzonti sedimentari *(Volterra et al., 1994)*. La scelta dei contenitori usati per il trasporto al laboratorio deve essere fatta con lo scopo di minimizzare la contaminazione. Quando devono essere usati utensili metallici si preferiscono l'alluminio e l'acciaio; questi materiali dovrebbero comunque essere utilizzati con cautela poiché alcune leghe di alluminio contengono rame e magnesio e fogli di alluminio potrebbero avere le superfici coperte di zinco o cadmio, mentre l'acciaio può contenere piombo o selenio. L'acciaio inossidabile dovrebbe essere evitato poiché può contenere grandi percentuali di cromo, manganese, molibdeno, nichel e piccole quantità di cobalto, vanadio e tungsteno. L'utilizzo di plastiche è una buona soluzione se

la plastica è scelta in maniera opportuna; generalmente politetrafluoroetilene (PTFE), polietilene, polipropilene e gomma di silicone sono le plastiche preferite; la gomma naturale contiene invece alte percentuali di zinco e dovrebbe essere evitata. I contenitori per i campioni dovrebbero essere di polietilene o vetro.
Anche per quel che riguarda le condizioni di conservazione dei campioni, particolare attenzione deve essere rivolta essenzialmente a quei sedimenti che si trovano in condizione di completa assenza di ossigeno per evitare che cambiamenti di pH, di potenziale redox e nel contenuto di solfuri e di materia organica possano portare a una ridistribuzione del metallo tra le varie forme *(Wallmann et al., 1993; Capodaglio et al., 1996; Rubio & Ure, 1993).*

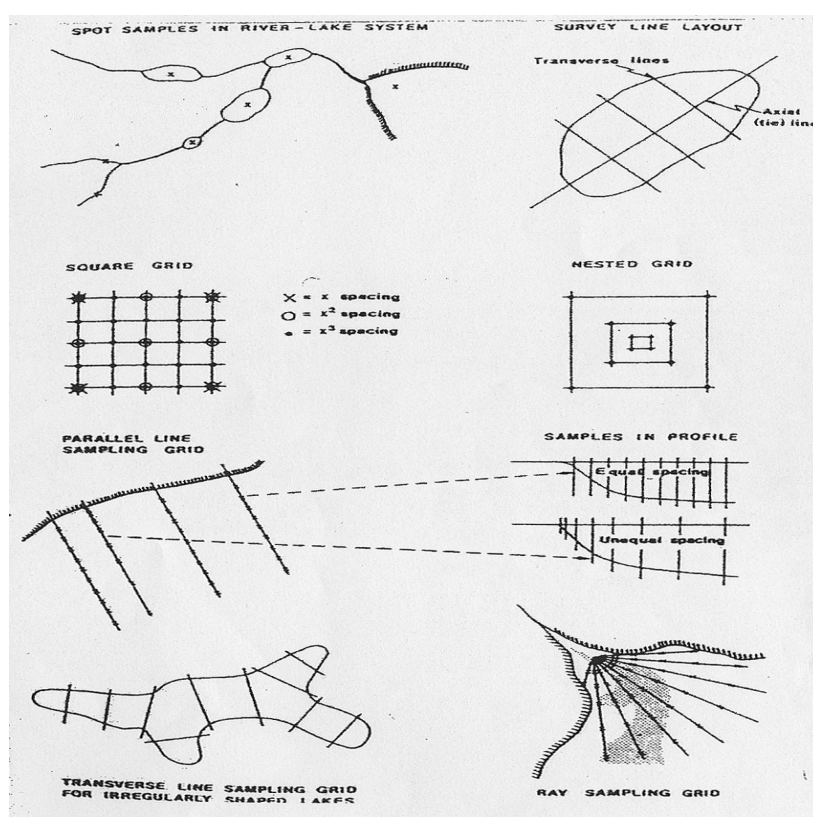



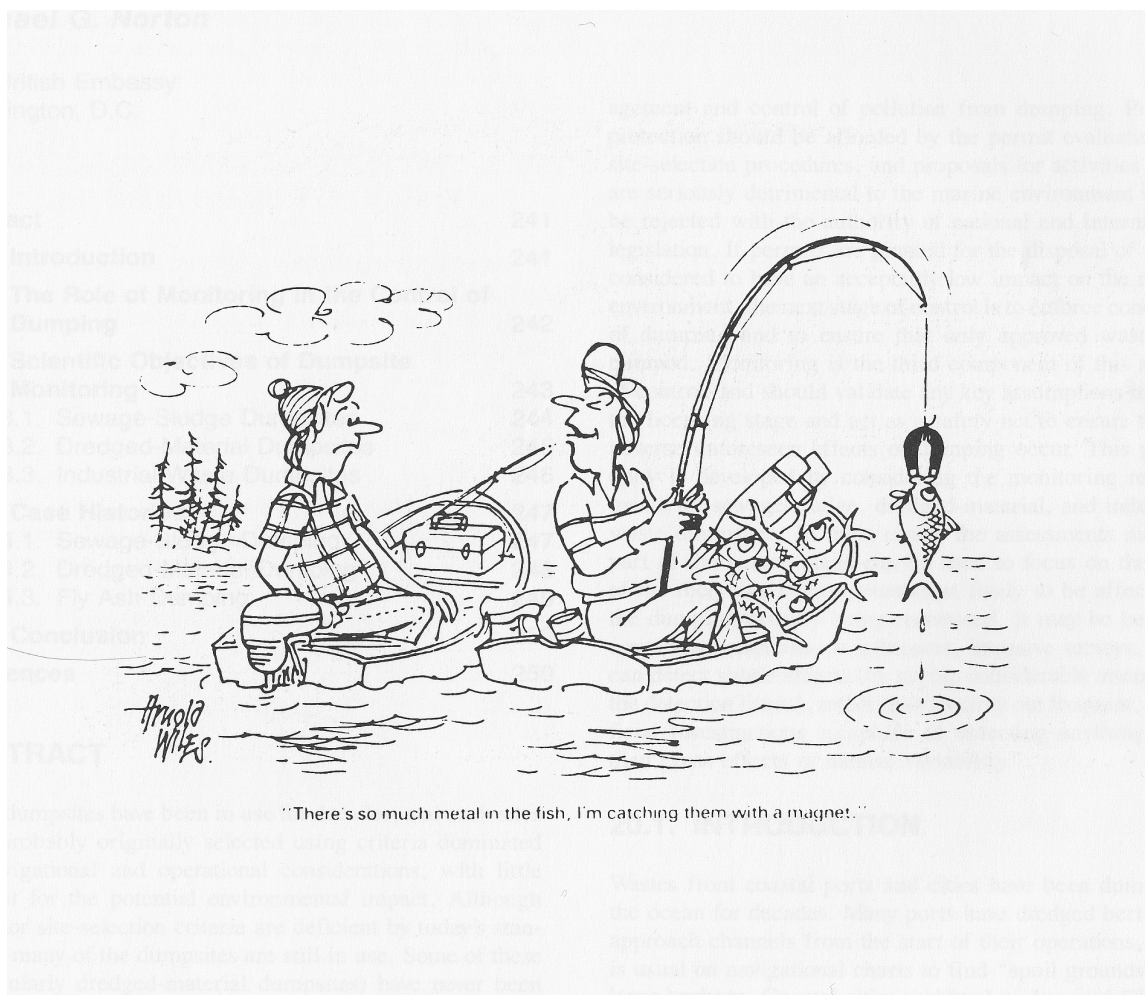
Figura 7. Esempi di diversi tipi di campionamento, ***(Forstner, 1989b).***

Il sottile strato ossigenato dei sedimenti controlla lo scambio degli elementi in traccia tra i sedimenti e lo strato di acqua sovrastante negli ambienti acquatici, e fornisce il *pool* di contaminanti a cui l'ecosfera bentica è esposta. Comunque, un certo numero di efficienti processi naturali di immobilizzazione per i metalli si verificano anche negli strati sottostanti anossici.
L'essiccamento causa cambiamenti istantanei e grossi nella speciazione di sedimenti anossici ma anche in quelli ossigenati. Infatti, l'essiccamento di sedimenti ossigenati riduce la quantità di Fe estratta tramite tecniche che rimuovono gli ossidi di ferro amorfi (ad es. con acido

acetico/idrossilammina), determinando effetti nel tempo, come un aumento della cristallinità degli ossidi. I cambiamenti nell'estraibilità degli elementi in traccia è legata alla ripartizione tra gli ossidi di ferro e manganese, e la sostanza organica. Questo determina una diminuzione di metalli nella frazione scambiabile ed in quella legata ai carbonati sotto atmosfera di ossigeno ed un corrispondente aumento nelle altre frazioni (*Kersten M.; Thomson et al., 1980; Bordas & Bourg, 1998*).

2.2 Caratterizzazione della contaminazione da metalli pesanti

Nei sedimenti e nei suoli non inquinati, gli elementi, sia quelli potenzialmente tossici sia quelli essenziali alla vita, sono presenti prevalentemente in forme scarsamente mobili, associati a silicati e altri minerali. In seguito a processi ambientali e all'attività antropica, una frazione del contenuto degli elementi in traccia è gradualmente mobilizzata e trasformata in forme più accessibili. In suoli contaminati, e similmente anche nei sedimenti, aumenta la concentrazione dei metalli presenti nella forma non legata ai silicati e ciò comporta un incremento dei metalli potenzialmente disponibili (*Breder & Klahre, 1984; Donazzolo et al., 1984; Perin et al., 1998*).
La tossicità dei metalli, la possibilità di essere bioaccumulati e la loro mobilità nell'ambiente dipendono quindi strettamente dalla forma chimica nella quale i metalli stessi si trovano: un aumento della forma "solubile" dell'elemento lo renderà più facilmente assimilabile dagli organismi che vivono nel corpo acquatico. La conoscenza della sola concentrazione totale dei metalli fornisce quindi solo scarse informazioni relativamente al rischio per l'uomo e l'ambiente.
La mobilità, il trasporto e la ripartizione dei metalli e metalloidi in traccia nei sistemi naturali acquatici e terrestri è una funzione della forma chimica degli elementi, che è controllata dalle caratteristiche fisico-chimiche e biologiche del sistema in esame (*Bryan & Lang Stan, 1992; O'Donnel et al., 1994; Sauerbeck & Styperek, 1985, Savvides et al., 1995; Sharp & Nardi, 1997; Zafiropoulos, 1985; Zullig, 1987*). Le principali variazioni di queste caratteristiche si manifestano, nel tempo e nello spazio, a causa della dissipazione e del flusso di energia e materia coinvolti nei processi biogeochimici che regolano le reazioni di speciazione. La tendenza di un elemento di essere accumulato da un organismo nel sistema acquatico dipende, in particolare, dalla capacità di un sedimento di trattenere tale elemento. Questa capacità può essere indebolita nei sistemi sedimenti-acqua che risultano antropogenicamente stressati.
Il termine "specie" generalmente si riferisce alle forme molecolari di un elemento o un gruppo di atomi di differenti elementi in una data matrice (in questo caso, solida).

Il termine “forma” è utilizzato anche per indicare l’incertezza o la scarsezza di conoscenza relativa all’esatta natura della specie del campione ambientale che si sta studiando.
Le tecniche di valutazione della speciazione, come le estrazioni sequenziali o i test di lisciviazione, non sono capaci di fornire informazioni sul vero livello molecolare nella fase solida; così, viene usato il termine più generale “forma”, piuttosto che “specie” quando ci si riferisce ai risultati di quelle procedure comunemente applicate negli studi sui suoli e sedimenti (*Kersten M.; Wood et al., 1986*).

2.2.1 Speciazione dei metalli

Il termine “*speciazione*” è stato usato in numerosi modi differenti, ad esempio per indicare la trasformazione delle specie o la loro distribuzione, o per distinguere procedure analitiche

utilizzate per determinare la concentrazione delle specie.

Nel tentativo di porre fine alla confusione relativa all'uso del termine speciazione, tre Divisioni IUPAC (rappresentate dalla Commissione sulle Tecniche Microchimiche ed Analisi in Traccia, dalla Commissione sulla Chimica Ambientale Fondamentale e dalla commissione sulla Tossicologia) collaborarono per mettere chiarezza sul termine. Ci fu accordo sul fatto che una terminologia standard è fondamentale per la comunicazione interdisciplinare e anche per una comunicazione ai *non-scienziati*, come i legislatori e i gruppi di consumatori.

Ne risultò che il termine *speciazione* è usato, principalmente, in quattro differenti modi: uno di questi possibili significati è "*specificità di reazione*" che comunque è usato raramente.

Un altro significato della parola speciazione deriva dalla biologia, dove è usato per descrivere l'evoluzione delle specie. Nella teoria dell'evoluzione, la speciazione denota lo sviluppo di differenti tratti genetici in una subpopolazione isolata: quindi per evitare possibili confusioni viene proposto il termine "*trasformazione delle specie*" per indicare tale processo.

Il termine speciazione è stato anche spesso usato per indicare l'attività analitica di identificazione delle specie chimiche e di misura della loro distribuzione. Alcune volte, è utilizzato per indicare che un metodo dà più informazioni sulla forma in cui l'elemento è presente rispetto ad altre tecniche comunemente usate. In questo caso, per evitare confusione, è raccomandato il termine "*analisi di speciazione*" quando ci si riferisce alle suddette procedure.

Infine, il termine speciazione è anche usato per indicare la distribuzione delle specie in un particolare campione o matrice: in questo caso è possibile usare il termine "*distribuzione di specie*".

Le componenti chimiche che differiscono per composizione isotopica, conformazione, stato di ossidazione, o nella natura dei loro complessi possono essere considerate come distinte specie chimiche; per questo è possibile definire:

- *Specie chimiche*. Elementi chimici: forma specifica di un elemento definito dalla composizione isotopica, stato elettronico, stato di ossidazione, e/o strutture complesse o molecolari.
- *Analisi di speciazione*. Chimica analitica: attività analitiche di identificazione e/o misura delle quantità di uno o più specie chimiche individuali in un campione.
- *Speciazione di un elemento; speciazione*. Distribuzione di un elemento tra le specie chimiche definite in un sistema.

Le varie conformazioni, gli stati eccitati, le forme transitorie di un elemento, i suoi atomi e le molecole di cui essi fanno parte costituiscono tecnicamente un'unica specie.

Il termine *frazionamento*, invece, indica un processo di classificazione di un analita o di un

gruppo di analiti da un certo campione in funzione di proprietà fisiche (ad es. granulometria, solubilità), o chimiche (ad es. legami, reattività).
La distribuzione di un elemento tra le differenti componenti inorganiche influenza profondamente il loro trasporto e biodisponibilità. La distribuzione di una specie in un sistema dipenderà da fattori come la concentrazione, la stechiometria, il pH, e la forza ionica: ciò significa che tale specie non può normalmente separarsi da ogni altra senza l'accadere di un cambiamento nella distribuzione. Per esempio, le reazioni di complessazione con leganti inorganici producono complessi con stabilità variabile: la labilità di complessi inorganici varia da complessi che si formano e si dissociano rapidamente a complessi che potrebbero anche essere considerati inerti (*Templeton et al., 2000; Bernard et al., 1986; Hunt, 1987*).
Le analisi generalmente effettuate sui sedimenti sono limitate alla determinazione della concentrazione totale del metallo; i risultati derivanti da tali analisi non danno però utili informazioni in merito alla biodisponibilità di elementi potenzialmente tossici; a tale scopo sono state sviluppate negli ultimi anni numerose procedure di estrazione sequenziale che, basandosi sull'applicazione successiva di estraenti di forza differente, permettono di valutare la quantità di metallo presente in varie "frazioni" del campione. L'uso di estraenti applicati in sequenza permette di dissolvere indipendentemente e in maniera selettiva le frazioni di metalli legate alle differenti fasi del solido (*Gupta et al., 1996*).
L'"**analisi sequenziale**" mira alla "distruzione" successiva di fasi specifiche del sedimento (o più in generale del campione) e simultaneamente gli elementi legati a queste fasi sono liberati. La distribuzione di metalli in traccia tra le fasi disciolte e solide nei sistemi acquatici è governata da una serie di parametri, tra cui la composizione della fase solida. Ciò significa che uno specifico elemento si legherà preferenzialmente ad una specifica frazione del sedimento e, di conseguenza, sarà mobilizzato quando tale frazione subirà modificazioni o degradazioni.
Non è completamente appropriato definire le procedure di estrazione sequenziale come tecniche di speciazione: l'identificazione e la discriminazione tra le diverse classi di metalli non sono legate alla loro forma chimica ma piuttosto al tipo di estraente e procedura applicati. Le estrazioni sequenziali sono definite in modo più appropriato "procedure di speciazione operazionalmente definite": vari tipi di estraenti chimici sono applicati ai campioni, ogni trattamento successivo dovrà essere più drastico nella sua azione chimica rispetto al precedente. Tali procedure sequenziali sono utilizzate per lo più per campioni di sedimento; sono caratterizzate da un diverso numero di "step" di estrazione, da diversi tipi di estraenti e tempi di estrazione.
La scelta del tipo di estraente è strettamente correlata a:

- la natura del metallo;
- la forma chimica del metallo;
- la matrice da cui gli elementi devono essere estratti;
- le tecniche analitiche disponibili in laboratorio per la determinazione finale (ad es. le tecniche spettroscopiche richiedono soluzioni acquose come campioni finali, mentre i metodi cromatografici hanno bisogno di soluzioni organiche come campione da iniettare).

La scelta della procedura dipende dallo scopo dello studio: per ottenere informazioni sulla frazione biodisponibile dei metalli di solito sono applicate procedure a step singolo (utili essenzialmente per campioni di suolo); se invece sono richieste più informazioni, le estrazioni sequenziali sono un essenziale strumento per conoscere l'origine, la mobilità e il trasporto dei metalli in traccia.
I test più comuni, che usano singoli reagenti liscivianti, sono quelli di: EPA, ASTM, IAEA, ICES e German Water Chemistry Group *(Forstner et al., 1984).* In tabella 7 sono elencati i reagenti più usati nelle estrazioni ad uno "step" *(Novozamsky et al., 1993; Mc Grath, 1996; Ure, 1996; Ure et al., 1993).*

Tabella 7. Principali estraenti usati nella procedure di estrazione a step singolo, ***(Ure et al., 1995).***

GRUPPO	SOLUZIONE ESTRAENTE
Soluzioni acide	HNO_3 (0.43-2 mol L^{-1}) Acqua regia HCl (0.1-1mol L^{-1})
Agenti chelanti	EDTA (0.1-0.05 mol L^{-1}) DPTA (0.005 mol L^{-1}) (+TEA+$CaCl_2$)
Soluzioni saline tamponate	CH_3COONH_4 1 mol L^{-1} tamponato con acido acetico a pH=4.8 CH_3COONH_4 1 mol L^{-1} pH=7
Soluzioni saline non tamponate	$CaCl_2$ 0.1 mol L^{-1} $CaCl_2$ 0.05 mol L^{-1} $CaCl_2$ 0.01 mol L^{-1} $NaNO_3$ 0.1 mol L^{-1} NH_4NO_3 0.1 mol L^{-1}

Fin dal 1970 procedure per estrazioni sequenziali sono state applicate in un gran numero di laboratori e il carattere empirico di questo approccio ha portato allo svilupparsi di molti schemi di estrazione dal metodo di McLaren e Crawford con 5 step alla procedura a 9 step di Miller e al., entrambi per i suoli. Altre procedure per i suoli includono riferimenti e approcci destinati ai

sedimenti come i lavori di Presley e al. o di Tessier et al. *(Petit & Rucandio, 1999).*

In seguito, Gibbs distinse tra i metalli pesanti quelli “facilmente disponibili” (in soluzione o adsorbiti), quelli “meno disponibili” (legati dalla complessazione alla materia organica o dalla coprecipitazione negli idrossidi metallici, rilasciati così solo dagli attacchi chimici) e metalli pesanti “quasi non-disponibili”, legati alle strutture cristalline; Engler introdusse le fasi “facilmente “ e “moderatamente” riducibili.

Lo schema delle estrazioni sequenziali di Tessier, invece, ha posto le basi per molte variazioni, degne di nota quelle di Salomons e Forstner e, successivamente, quelle di Kersten, che fece una distinzione tra cationi scambiabili, frazione carbonatica, fasi facilmente riducibili (*ossidi di Mn e ossiidrati parzialmente amorfi*), fasi moderatamente riducibili (*ossiidrossidi di Fe amorfi e male cristallizzati*) *(Tack & Verloo, 1991a; Miller et al., 1986; Orsini & Bermond, 1993; Perez-Cid et al., 1998; Shuman, 1995; Thomas et al, 1994; Vidal & Rauret, 1993).*

Le tabelle 8 (a, b, c, d), qui riportate, mostrano schematicamente solo alcune delle tante procedure di estrazione che sono state proposte nel corso del tempo.

Tabella 8a. Miller et al., ***(Ure et al., 1995).***

ESTRAENTE	FASE ESTRATTA
H_2O	Solubile
KNO_3 1 mol L^{-1}	Adsorbita in forma scambiabile
NH_4F 0.05 mol L^{-1}	Adsorbita in forma non scambiabile
$Na_4P_2O_7$ 0.1 mol L^{-1}	Organica
$NH_2OH*HCl$ 0.01 mol L^{-1}	Ossidi di manganese
Citrato/bicarbonato	Ossidi di ferro
HNO_3 1 mol L^{-1}	Minerali solubili in HNO_3 1 mol L^{-1}
HNO_3 conc.	Residua

Tabella 8b. Shuman (***Ure et al., 1995*****).**

ESTRAENTE	FASE ESTRATTA
$MgNO_3$ 1 mol L^{-1}	Scambiabile
NaOCl 0.7 mol L^{-1}	Organica
NH_4Ox 0.2 mol L^{-1} pH=3	Ossidi di ferro amorfi
NH_4Ox 0.2 mol L^{-1} + Ac. Ascorbico 0.1 mol L^{-1}	Ossidi di ferro cristallini
$NH_4P_2O7*10\ H_2O$ 0.11 mol L^{-1}	Residua

Tabella 8c. Tessier et al. (*Ure et al., 1995*).

ESTRAENTE	FASE ESTRATTA
$MgCl_2$ 1 mol L^{-1}	Scambiabile
CH_3COONa/CH_3COOH 1 mol L^{-1} pH=5	Carbonati
$NH_2OH*HCl$ / 25% CH_3COOH 0.04 mol L^{-1}	Ossidi di ferro e manganese
$H_2O_2$30% (pH=2 con HNO_3) *poi* 3.2 mol L^{-1} CH_3COONH_4/20% HNO_3	Organica e solfuri
$HF/HClO_4$ conc.	Residua

Tabella 8d. Salomons and Forstner (*Ure et al., 1995*).

ESTRAENTE	FASE ESTRATTA
CH_3COONH_4 1 mol L^{-1}	Scambiabile
CH^3COONa/CH_3COOH 1 mol L^{-1} pH=5	Carbonati
0.1 mol L^{-1} $NH_2OH*HCl$/0.01 mol L^{-1} HNO_3	Ossidi di manganese e ferro amorfi facilmente riducibili
NH_4Ox 0.2 mol L^{-1} pH=3	Ossidi di ferro amorfi moderatamente riducibili
H_2O_2 30% (pH=2 con HNO_3) *poi* 3.2 ol L^{-1} CH_3COONH_4/20% HNO_3	Organica e solfuri
$HF+HClO_4$ 5:1	Residua

Le frazioni di elementi principalmente determinate nell'applicazione delle differenti procedure di estrazione esistenti sono quelle relative a metalli scambiabili, legati a carbonati, che vengono estratti in condizioni riducenti (come quelli associati a ossidi di ferro e manganese), legati a composti ossidabili (come la materia organica e i solfuri) e i metalli che rimangono nel residuo. Gli estraenti comunemente usati in tali schemi sono generalmente applicati secondo il seguente ordine: sali non tamponati, acidi deboli, agenti riducenti, agenti ossidanti e acidi forti (*Petronio et al., 1993; Pickering, 1986; Qiang et al., 1994; Ramos et al.,1994; Ranu et al., 1993; Salomons, 1993; Surija & Branica, 1995*).

La tabella 9 mostra i principali reagenti applicati negli "step" di estrazione.

Frazione di metalli solubili in acqua

Questa frazione contiene le specie di metalli più mobili e potenzialmente disponibili. Il reagente generalmente in uso è l'acqua *(Svete et al., 2000).*

Tuttavia in alcuni casi sono utilizzate anche soluzioni di cloruro di calcio 0.01 mol L^{-1} o di nitrato di ammonio 0.1 mol L^{-1}. Mediante l'utilizzo di soluzioni di cloruro di calcio in genere vengono estratte concentrazioni maggiori di metalli pesanti rispetto a quelle estratte con altri estraenti, probabilmente in seguito alla formazione di complessi metallici con lo ione cloruro. I

metalli solubili in acqua possono essere isolati mediante centrifugazione, spostamento o dialisi selettiva. La soluzione estraente per questa frazione non è tamponata e quindi è soggetta a variazioni di pH.

Tabella 9. Principali estraenti utilizzati nelle procedure di estrazioni sequenziali (Ure et al., 1995).

FRAZIONE DI METALLO ESTRATTA	ESTRAENTE
Solubile in acqua	H_2O
Scambiabile e debolmente adsorbita	NH_4NO_3 0.1 mol L^{-1}
	$NaNO_3$ 0.1 mol L^{-1}
	KNO_3 0.1 mol L^{-1}
	$MgCl_2$ 0.1 mol L^{-1}
	$CaCl_2$ 0.05 mol L^{-1}
	$Ca(NO_3)_2$ 0.1 mol L^{-1}
	CH_3COONH_4 0.1 mol L^{-1} pH=7
Legata a carbonati	CH_3COOH 0.5 mol L^{-1}
	CH_3COOH/CH_3COONH_4 mol L^{-1} pH=5
Legata ad ossidi di ferro e manganese	NH2OH*HCl 0.04 mol L^{-1} In acido nitrico o acido acetico
	NH_4Ox
	Citrato di sodio
	Bicarbonato di sodio
Legata alla materia organica	H_2O_2
	NaOCl

Frazione scambiabile

Il passaggio in soluzione di specie di metalli debolmente legati elettrostaticamente è possibile attraverso processi di scambio ionico con cationi come Ca^+, Mg^{2+}, NH_4^+. L'acetato di ammonio 1 mol L^{-1} a pH=7 è uno dei reattivi comunemente utilizzati per il potere complessante dell'acetato, che ostacola eventuali fenomeni di riassorbimento o di precipitazione degli ioni di metallo solubilizzati.

Frazione associata ai carbonati

La maggior parte delle procedure prevede per la determinazione della frazione carbonatica l'utilizzo di una soluzione di acetato di sodio portato a pH=5 con acido acetico. La presenza dell'acido consente di portare in soluzione anche metalli legati, in superficie, a minerali, materia organica e ossidi di ferro e manganese che richiedano la presenza dell'ossigeno per essere rilasciati. Anche soluzioni di EDTA e acido acetico sono in grado di far estrarre la fase carbonatica, ma risultano meno selettivi delle soluzioni di acetato di sodio.

Frazione legata a ossidi e idrossidi di ferro e manganese

Come mostrato nella tabella, si possono usare diversi reagenti per estrarre i metalli pesanti legati a questa fase del sedimento tra i quali il citrato di sodio, il bicarbonato di sodio portato a pH=7.3, l'ossalato d'ammonio acido, in grado di dissolvere selettivamente gli ossidi di ferro e manganese amorfi (conducendo l'estrazione al buio) e cristallini (in presenza della luce ultravioletta), ed infine ultimo, ma non per importanza, l'idrossilammina cloroidrata acidificata *(Shuman, 1982; Chao, 1972)* che nelle diverse procedure viene applicata in concentrazioni variabili (0.1-1 mol L^{-1}).

Frazione legata alla sostanza organica

Per studiare gli elementi in traccia nei sedimenti legati alla materia organica sono state proposte nel corso del tempo diverse procedure. Un metodo di attacco, che è stato preferito all'estrazione con EDTA, consiste nel disperdere la materia organica colloidale con pirofosfato di sodio. Alcuni autori hanno invece proposto l'uso dell'ipoclorito di sodio per ossidare la materia organica e portare in soluzione i metalli ad essa legati. Attualmente il metodo più diffuso per la distruzione della fase di sedimento ossidabile consiste nell'attacco con perossido d'idrogeno a cui segue un'estrazione con acetato d'ammonio per evitare che gli ioni dei metalli dissolti possano essere riassorbiti o precipitino. È stato inoltre effettuato uno studio *(Campanella et al.,, 1995)*, con lo scopo di distinguere i metalli associati alla materia organica da quelli legati ai solfuri, sostituendo all'attacco con perossido di idrogeno tre estrazioni successive, rispettivamente con acido cloridrico, idrossido di sodio e acido nitrico. Anche soluzioni di EDTA e DPTA tamponata con trietanolammina a pH=7.3 sono state talvolta usate.

Problematiche connesse con la procedura analitica

Il principale svantaggio è la dipendenza dalla selettività degli estraenti, dalla loro forza e dalla sequenza specifica con cui sono applicati (per es. la quantità di metalli estratti con un certo estraente dipende dal fatto che questo è applicato direttamente al campione o dopo altri estraenti). Inoltre bisogna tener conto di alcuni fattori che, altrimenti, potrebbero ridurre l'accuratezza di tali tecniche di estrazione. Spesso, infatti, sono portati in soluzione anche metalli legati a frazioni o fasi del solido che si vorrebbero lasciare indisciolti: gli ossidanti forti utilizzati per la distruzione della materia organica in alcune procedure spesso solubilizzano anche ossidi di ferro, manganese e alluminio *(Shuman, 1983).* Questo problema è stato risolto inserendo uno "step", che prevede il trattamento con H_2O_2, successivamente all'estrazione della frazione facilmente riducibile *(Tessier et al., 1979)*, sebbene vi siano però altri inconvenienti connessi

all'utilizzo di questo agente ossidante (ad esempio la sfaldatura delle miche *(Drosdoff & Miles, 1938)*, la formazione di ossalati *(Farmer & Mitchell, 1963; Martin, 1954)*; l'alterazione di materiale amorfo nel campione *(Mitchell et al., 1964)*. Lo step di estrazione con H_2O_2, che può essere considerato come rappresentativo del contenuto organico, dissolve un'importante porzione di metalli con la sequenza:
Fe=Mn (33%) < Pb=Cd (50%) < Zn=Cu (75%) *(Petit et al., 1984).*
Inoltre, possono verificarsi effetti di ridistribuzione principalmente per il Pb e il Cu, mentre un'estrazione non selettiva è stata osservata per lo Zn.
È importante, quindi, che le estrazioni siano eseguite con speciale cura per evitare la contaminazione dei campioni, perdite e cambiamenti nella speciazione degli analiti di interesse. Inoltre, tra i vari step si richiede di lavare i campioni trattati: queste soluzioni sono scaricate anche se, di solito, possono contenere ioni metallici disciolti. I campioni, prima dell'estrazione, vanno seccati per evitare processi biologici durante la conservazione anche se è possibile che si verifichino perdite di componenti organometalliche per volatilizzazione o degradazione durante l'essiccamento *(Morabito, 1995).*
Per esempio, la preparazione dei campioni influenza in modo diverso la speciazione del ferro e del manganese nei materiali anossici. Il manganese scambiabile è circa 10-20 % più alto nei sedimenti freschi rispetto a quello contenuto nei sedimenti seccati e conservati in freezer; nei campioni freschi circa il 5% del ferro è associato con le fasi organiche e del solfuro, invece dopo l'essiccamento e la conservazione in freezer nessuna quantità è presente in queste fasi *(Forstner et al., 1984).*

Armonizzazione delle procedure di estrazioni sequenziali:

Un problema fondamentale legato all'uso delle procedure di estrazione sequenziale deriva dal fatto che il contenuto dei metalli estraibili dalle varie fasi, come è stato detto, è strettamente connesso alla procedura applicata (ed in particolare al tipo di reagente usato, alla sua concentrazione, al tempo di contatto e al pH), quindi il confronto dei dati ottenuti applicando allo stesso sedimento diversi schemi di estrazione è piuttosto difficile *(Rauret 1998; Lopez-Sanchez et al., 1993; Mester et al., 1997).*
Per questo motivo, nel 1987, il BCR (Community Bureau of Reference proposed by the Standards, Measurements and Testing Programme) propose un programma avente come obiettivo l'armonizzazione degli schemi di estrazione singoli e sequenziali per i suoli e i sedimenti *(Ure et al., 1993a, Quevauviller et al., 1996, Quevauviller et al., 1993b; Latouche et al., 1993; Quevauviller et al., 1993a; Davidson et al., 1998)*. Lo sviluppo di questo programma

fu discusso nel corso di una conferenza, tenutasi in Spagna nel 1992, alla quale parteciparono quaranta rappresentanti di laboratori esperti nell'analisi di campioni di suolo e sedimenti che, in particolare, definirono una procedura di estrazione sequenziale a tre "step" per studiare la distribuzione dei metalli pesanti nei sedimenti. La procedura fu accuratamente studiata e protocollata; mediante la sua applicazione fu preparato un materiale di riferimento certificato (CRM 601) per il contenuto di metalli in traccia (cadmio, rame, cromo,nichel, piombo e zinco). La procedura BCR è l'unica procedura standardizzata per la quale esiste un materiale di riferimento certificato, che consente di convalidare le prestazioni analitiche. Tale procedura prevede l'individuazione di tre fasi, come mostrato in tabella 10.

Tabella 10. Procedura "BCR" di estrazione sequenziale: estraenti e fasi estratte ***(Ure et al., 1995).***

ESTRAZIONE	ESTRAENTE	FASE ESTRATTA
STEP A	CH_3COOH 0.11 mol L^{-1}	Frazione "scambiabile/carbonatica"
STEP B	NH_2OH*HCl, 0.1 mol L^{-1} pH=2	Frazione "facilmente riducibile"
STEP C	H_2O_2 8.8 mol L^{-1} *poi* CH_3COONH_4 1 mol L^{-1}pH=2	Frazione "ossidabile"

La procedura BCR è stata applicata su suoli, fanghi, sedimenti, prodotti industriali, ceneri e compost *(Mossop & Davidson, 2003).* Comunque durante la certificazione del BCR CRM 601, si osservò una significativa variabilità tra i risultati dei vari laboratori, in particolare in quelli dello step B dell'estrazione. In seguito il protocollo fu modificato, e si decise di utilizzare, nel secondo step di estrazione, l'idrossilammina cloroidrata 0,5 mol L^{-1} anzicchè 0,1 mol L^{-1}.

Alcune osservazioni tecniche sono utili sia per le analisi dei suoli che dei sedimenti: ad esempio, è preferita un'agitazione verticale, a temperatura costante (20+/- 2°C); speciali precauzioni devono essere prese durante lo step C. Infatti, in alcuni esperimenti *(Petit & Rucandio, 1999)*, è stata osservata una parziale o totale perdita di campione nello step con l'acetato d'ammonio: si pensa che questa sia una conseguenza dell'insufficiente diminuzione di volume dopo la digestione con il perossido d'idrogeno, perciò si raccomanda di portare il campione, in questo step, a secchezza totale o quasi. Alcuni problemi analitici possono verificarsi dopo l'estrazione a causa di un incompleta separazione del residuo solido mediante la centrifugazione, per questo la procedura BCR stabilisce che la separazione completa del residuo è essenziale.

Nella procedura BCR la centrifugazione è preferita alla filtrazione; se è usata la filtrazione, dovrebbe essere fatta immediatamente dopo l'estrazione per evitare il riadsorbimento (a causa del lungo tempo di lisciviazione).

Da un punto di vista analitico, quando si utilizzano tecniche spettroscopiche di assorbimento atomico o di emissione (GFAAS, ICP-OES, ICP-MS) si raccomanda di effettuare una calibrazione utilizzando standard abbinati alla matrice estraente. Problemi analitici si possono presentare anche a causa di contenuti di metalli in traccia molto bassi lisciviati con alcuni estraenti quali l'acetato d'ammonio e a causa di alti bianchi dovuti alla presenza di analiti nei reagenti *(Quevauviller et al., 1993a).*

Le informazioni sulla distribuzione dei metalli nei sedimenti aumentano all'aumentare degli step previsti nelle procedure. Allo stesso tempo, l'attendibilità dei risultati diminuisce all'aumentare degli step, a seconda dell'aumento delle operazioni sperimentali. Il miglior compromesso tra la quantità di informazioni e l'attendibilità dei risultati varia da caso a caso, in dipendenza dello scopo dello studio.

Uno studio *(Mester et al., 1997)* ha dimostrato che l'alta attendibilità dei risultati è ottenuta con una procedura a tre step. Confrontando procedure a tre e a cinque step, è stato evidenziato un buon accordo soprattutto per i dati di Cd e Zn, che risultano facilmente estratti. C'è accordo tra le due procedure soprattutto per i primi step (frazioni scambiabile, carbonatica e facilmente riducibile); differenze significative sono trovate per gli step rimanenti (frazioni moderatamente riducibili e ossidabile).

Se lo scopo del lavoro è quantificare la frazione del metallo caratterizzato da più alta mobilità e disponibilità, la procedura a tre step, applicata a campioni per i quali la concentrazione totale è alta, è raccomandata rispetto a quella più lunga e complessa a cinque step. Se, invece, lo scopo del lavoro è quantificare la frazione del metallo legato alle sostanze organiche, la procedura a tre step è inadeguata *(Mester et al., 1997).*

Materiali di Riferimento

L'uso di procedure comuni di estrazione sequenziali, con la disponibilità di materiali di riferimento certificati per il contenuto di metalli in traccia estraibili, dovrebbe consentire interconfronti tra i dati e convalidazione delle procedure confrontando le concentrazioni di metalli liberati dalle estrazioni sequenziali con i valori certificati. È stata, pertanto, migliorata mel tempo la caratterizzazione chimica dei materiali di riferimento usati *(Petit & Rucandio, 1999)*, avendo questi un ruolo fondamentale nel controllo di qualità *(Griepink, 1993; Quevauviller et al., 1995; Quevauviller et al., 1993a, Quevauviller, 1998; Sahuquillo et al., 1999).*

Nell'analisi di speciazione esistono, tuttavia, pochi materiali di riferimento certificati; per questo motivo sono di grossa attualità studi interlaboratorio a cui partecipano laboratori esperti nel

settore per verificare l'attuabilità di esercizi di certificazione. Tutti i materiali di riferimento certificati, devono avere le seguenti proprietà:

- devono essere rappresentativi del campione;
- devono essere omogenei;
- devono essere stabili a lungo termine, almeno per le specifiche per cui sono certificati.

Il materiale di riferimento deve essere omogeneo e stabile per assicurare che tutti i laboratori siano forniti di campioni con le stesse caratteristiche. Un passaggio molto problematico nella preparazione del campione è proprio la stabilizzazione del campione perché questa ne può influenzare la rappresentatività. La composizione del materiale e dei parametri investigati dovrebbe rimanere inalterata durante l'intero periodo in cui si utilizza il materiale. La stabilizzazione è necessaria per garantire che il campione rimanga invariato nel corso del tempo. Per quel che riguarda l'omogeneizzazione, materiali gassosi e liquidi non presentano particolari difficoltà, mentre nel caso di solidi e di materiali contenenti più fasi si possono incontrare problemi. L'omogeneità di un campione dovrebbe essere testata all'interno di una singola bottiglia e tra le varie bottiglie in cui tale campione è conservato. L'utilità di un materiale di riferimento certificato nella valutazione del metodo analitico dipende da quanto accuratamente i valori certificati sono stabiliti. Il materiale di riferimento dovrebbe essere il più possibile simile ai campioni reali in modo da riscontrare le stesse difficoltà e le stesse fonti di errore che poi si avranno durante le analisi dei campioni veri e propri.

La necessità di rispettare questi requisiti ostacola la preparazione di materiali di riferimento certificati, soprattutto per quanto riguarda la determinazione di particolari frazioni del contenuto totale dell'analita. La conseguenza è la scarsità dei CRM disponibili sul mercato adatti alle analisi specifiche. Pertanto nella maggior parte dei casi occorre accontentarsi di CRM che si avvicinano, il più possibile, ai requisiti richiesti. Le procedure di preparazione sono adattate al tipo di materiale e devono tenere conto della composizione della matrice, del contenuto di analiti, della natura dei legami di questi analiti, di possibili interferenze della materia.

Il primo materiale di riferimento certificato disponibile per le estrazioni sequenziali di sedimenti è stato il CRM 601. Il CRM 601 è un sedimento prelevato da diversi siti di campionamento nel lago di Flumendosa in Sardegna (Italia) e conservato all'IRMM (Institute of Reference Materials and Measurements) alla temperatura di 20°C. Il CRM 601 è stato certificato mediante un esercizio di certificazione interlaboratorio a cui hanno partecipato laboratori esperti di tutta Europa. Per la certificazione è stata applicata la procedura di estrazione sequenziale in tre step standardizzata dal BCR. L'esercizio di certificazione ebbe termine nel gennaio 1995 e la discussione dei risultati fu fatta in una conferenza nel marzo 1995. Poiché alcuni elementi, in

determinate frazioni estratte, presentavano un'ampia dispersione dei risultati alcuni valori vennero dati solo come indicativi. In particolare, le concentrazioni di cadmio, cromo, nichel, piombo e zinco sono state certificate per il primo "step", quelle di cadmio, nichel e zinco per il secondo "step" e quelle di cadmio, nichel e piombo per il terzo "step". Valori indicativi, ma non certificati, sono stati dati per il rame estraibile nel primo "step" e per il piombo nel secondo "step"; i rimanenti metalli non sono stati certificati a causa dell'alta variabilità dei risultati ottenuti dai diversi laboratori. Sono stati condotti studi per definire la stabilità a lungo termine per frazioni di metalli in traccia estraibili (tabella 11) *(Lopez-Sanchez et al., 1993)*. La stabilità è stata testata per dodici mesi a diverse temperature tra le quali + 20°C e + 40°C. È stato osservato che a + 40°C il contenuto di rame nei tre "step" di estrazioni non si manteneva costante, probabilmente perché nel corso del tempo si erano verificati fenomeni di ridistribuzione delle varie forme del metallo all'interno del sedimento; i risultati dello studio confermarono invece la stabilità del contenuto di cadmio, cromo, nichel, piombo e zinco nelle fasi del solido in un tipo di materiale.

Tabella 11: Risultati ottenuti in studi interlaboratorio sulla stabilita' a lungo termine dei contenuti di metalli estraibili nel CRM 601, *(Lopez-Sanchez et al., 1998)*.

		Valore certificato mg Kg^{-1}	Incertezza mg Kg-1	P*	Valore a lungo termine mg Kg^{-1}	Incertezza mg Kg^{-1}	P*	% recupero	% incertezza del recupero
Step A	Cd	4.14	0.23	11	4.46	0.63	7	108	14
	Cr	0.36	0.04	12	0.37	0.087	6	103	24
	Cu	8.32^{+}	0.46	9	10.4	0.43	6	125	3
	Ni	8.01	0.73	10	8.22	0.83	7	103	10
	Pb	2.68	0.35	11	2.07	0.49	7	77	24
	Zn	264	5.0	12	259	13	7	98	5
Step B	Cd	3.08	0.17	10	3.05	0.96	6	99	31
	Cr	1.43^{+}	1.0	13	1.42	0.83	7	99	58
	Cu	5.69^{+}	3.2	10	6.37	3.56	6	112	56
	Ni	6.05	1.1	11	5.55	1.5	7	92	27
	Pb	33.1	10	9	37.3	19	7	113	51
	Zn	182	11	12	175	15	7	96	9
Step C	Cd	1.83	0.20	11	1.8	0.17	5	98	9
	Cr	18.3^{+}	4.47	14	19.4	0.91	6	106	5
	Cu	116^{+}	26	15	116^{+}	9.0	7	100	8
	Ni	8.55	1.04	9	6.75	0.86	7	79	13
	Pb	109	13	12	108	19	7	99	18
	Zn	137^{+}	30	14	124	17	7	91	7

P* = numero di laboratori che hanno prodotto il dato; $^{+}$ valori ottenuti nella campagna di certificazione, ma alla fine non certificati

Varie sorgenti potenziali di irriproducibilità nella procedura di estrazione sequenziale BCR a tre

step sono state studiate utilizzando il sedimento CRM 601 come materiale di riferimento. Delle variabili considerate, il pH dell'idrossilammina cloroidrata del secondo step è quella di maggiore importanza. I fattori come il tipo di acido usato per aggiustare il pH, la temperatura e la durata dell'estrazione non influenzano la precisione sebbene alterano la quantità dei metalli estratti. Una maggiore precisione è stata ottenuta quando la concentrazione di idrossilammina cloroidrata è stata aumentata da 0,1 M a 0,5 M e quando la velocità di centrifuga è stata aumentata da 1500 a 3000 giri al minuto.

Un altro materiale, utilizzato per una nuova certificazione, è stato prelevato nel Lago Maggiore, utilizzando procedure simili a quelle utilizzate per il CRM 601 (campionamento, setacciatura ed essiccamento). La stabilità del contenuto di elementi in traccia estraibili è stata anche testata, seguendo una procedura simile a quella usata per il CRM 601. Piccole variazioni nei rapporti di estrazione sono legate alla riproducibilità del metodo piuttosto che alla mancanza di stabilità. Rischi di instabilità sono stati notati a + 40°C (dovuti ai possibili cambiamenti di estraibilità come osservati per il CRM 601), ma non a + 20°C; di conseguenza questo secondo materiale di riferimento CRM 701 è considerato stabile a + 20°C e temperature al di sotto. Come per il CRM 601 è raccomandabile non congelarlo per evitare problemi di estrazione.

I valori certificati (la media non pesata dell'insieme p di risultati accettati) e il grado di incertezza sono riportati nella tabella 12, qui di seguito.

Tabella 12. Risultati ottenuti in studi interlaboratorio del contenuto di metalli estraibili nel CRM 701, utilizzando la procedura BCR modificata *(Quevauviller, 1999).*

		Valore certificato mg Kg^{-1}	**Incertezza mg Kg-1**	**Coefficiente di variazione (%)**	**P**
Step A	**Cd**	7,34	0,35	4,8	14
	Cr	2,26	0,16	7,1	14
	Cu	49,3	1,7	3,4	14
	Ni	15,4	0,9	5,8	13
	Pb	3,18	0,21	6,6	14
	Zn	205	5,6	2,7	14
Step B	**Cd**	3,77	0,27	7,2	14
	Cr	45,7	2,0	4,4	12
	Cu	124	3,3	2,7	14
	Ni	26,5	1,3	4,9	12
	Pb	126	3,1	2,5	11
	Zn	114	5,0	4,4	12
Step C	**Cd**	0,274	0,054	20	14
	Cr	143	7,4	5,17	14
	Cu	55,2	3,7	6,7	14
	Ni	15,3	0,90	5,9	13
	Pb	9,28	1,92	21	14
	Zn	45,7	3,4	7,4	14

P = numero di set di dati

La tabella 13 mostra i risultati del contenuto degli elementi in traccia nel CRM 601, ottenuti applicando la procedura di estrazione sequenziale BCR a tre step modificata.
È da tener presente che i valori riportati non sono certificati.

Tabella 13. Contenuti di metalli estraibili nel CRM 601, utilizzando la procedura BCR modificata *(Quevauviller, 1999).*

		Valore ottenuto mg kg^{-1}	Incertezza mg kg-1	Coefficiente di variazione (%)	P
Step A	**Cd**	4,45	0,63	14	7
	Cr	0,35	0,08	23	7
	Cu	10,5	0,8	7,6	7
	Ni	7,82	0,84	11	7
	Pb	2,28	1,17	51	7
	Zn	261	13	5	7
Step B	**Cd**	3,95	0,53	13	7
	Cr	10,6	0,9	8,5	7
	Cu	72,8	4,9	6,7	7
	Ni	10,6	1,3	12	7
	Pb	205	11	5,4	7
	Zn	266	17	6,4	7
Step C	**Cd**	1,91	1,43	75	7
	Cr	14,4	2,6	18	7
	Cu	78,6	8,9	11	7
	Ni	6,04	1,25	21	7
	Pb	19,07	5,8	29	7
	Zn	106	11	10	7

P = numero di set di dati

Gli studi interlaboratori e la prima certificazione hanno permesso di testare nei dettagli lo schema originale della procedura di estrazione a tre step; l'ulteriore sviluppo dello schema modificato ha maggiormente messo d'accordo i vari laboratori su tutti gli elementi in traccia da certificare con il CRM 701. Lo schema modificato BCR può essere considerato come una procedura standardizzata da applicare negli studi di speciazione e il CRM 701 il materiale di riferimento certificato da poter utilizzare per il controllo della qualità dei dati ottenuti.

2.2.2 Valutazione della mobilità mediante approccio cinetico

La speciazione degli elementi in traccia tramite metodi chimici prevede l'uso di reagenti chimici che permettono di quantificare la concentrazione del metallo in esame nella fase estraente specifica (solitamente quando l'equilibrio viene raggiunto). Come detto nel precedente paragrafo, molti di questi reagenti vengono utilizzati nei protocolli di estrazione sequenziale. È

oramai confermato (*Bermond et al., 1998; Sahuquillo et al., 2003; Brunori et al., 2005*), che tali protocolli non possono fornire una stima reale della speciazione degli elementi in traccia nei suoli e nei sedimenti: gli schemi di estrazioni singole e sequenziali sono utilizzati per valutare le differenti forme (geo)chimiche dei metalli, anche se tali procedure presentano forti limitazioni dovute alla limitata selettività dei reagenti di estrazione, a fenomeni di coprecipitazione, riprecipitazione e riadsorbimento dei metalli rilasciati nei precedenti step di estrazione. Le procedure di estrazione sequenziale sono condotte in condizioni di equilibrio e le informazioni sulla distribuzione dei metalli e sulla loro biodisponibilità, ottenute solo in base a considerazioni termodinamiche, sono di limitata applicazione. Questo è il motivo per cui si mostra necessario utilizzare anche metodi che prendono in considerazione anche gli aspetti cinetici, che influenzano la stabilità delle associazioni metallo-costituenti del sedimento. Molti autori *(Fangueiro et al, 2002; Bermond et al., 1998; Sahuquillo et al., 2003; Song & Greenway, 2004)* ritengono che un approccio più corretto per la determinazione delle specie di metalli negli ambienti naturali può essere ottenuto studiando le cinetiche di estrazione con soluzioni estraenti non specifiche, poiché la misura degli elementi in traccia estratti all'equilibrio non può essere direttamente relazionata al loro frazionamento.

Agenti liscivianti di tipo acido o soluzioni chelanti sono comunemente utilizzate come "estraenti" per la loro efficacia nel rimuovere i metalli pesanti dalla matrice in esame. L'applicazione poi di modelli cinetici ai risultati sperimentali permette di individuare frazioni di metalli a differente "labilità".

L'"**approccio cinetico di frazionamento**" appare, quindi, come una procedura relativamente rapida e semplice, che fornisce comunque adeguate informazioni relative alla mobilità degli elementi in traccia, alla loro biodisponibilità e frazionamento dei sedimenti.

Molti studi hanno mostrato la possibilità di usare modelli matematici, basati su isoterme lineari di assorbimento, per determinare il pool di metalli scambiabili dei suoli e dei sedimenti (*Brunori C. et al., 2005*).

Considerando l'agente lisciviante/estraente in eccesso, il processo di lisciviazione può essere visto come una pseudo-reazione di primo ordine e il processo di lisciviazione può essere rappresentato da un modello matematico non lineare del tipo:

$$y = a(1-e^{-k_1t}) + b(1-e^{-k_2t}) + \ldots + n(1-e^{-k_nt}).$$

In modo strettamente operazionale, può essere valutata la possibilità di descrivere il processo di estrazione dei metalli con un agente lisciviante distinguendo arbitrariamente due diverse frazioni di sedimento: frazione labile e frazione moderatamente (poco) labile del metallo. Questo obiettivo richiede l'utilizzo dell'equazione non lineare prima descritta, ad un componente o a due

componenti, e che le costanti della equazione siano calcolate mediante una regressione non lineare.

Riassumendo, i modelli utilizzati possono essere a:

- un componente → $Y = \mathbf{a} + \mathbf{b}(1-e^{-k_2t})$
- due componenti → $Y = \mathbf{a}(1-e^{-k_1t}) + \mathbf{b}(1-e^{-k_2t})$

dove Y rappresenta la quantità di metallo estratta al tempo **t**, **a** il contenuto di metallo nella frazione labile, **b** il contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile e **k1** e **k2** le costanti cinetiche associate.

L'applicazione di un modello rispetto ad un altro è funzione della velocità di lisciviazione: elevate velocità di lisciviazione della frazione labile, in cui la costante k_1 assume valori elevati, vengono descritte meglio dai modelli ad un componente *(Fangueiro et al, 2002; Brunori C. et al., 2005).*

Il confronto tra le informazioni ottenute mediante test di lisciviazione basati sull'approccio cinetico con i risultati ottenuti dalle estrazioni sequenziali, permette di stabilire se tale "**approccio cinetico**", relativamente semplice e rapido rispetto alle estrazioni sequenziali, sia un procedimento in grado di fornire un adeguato livello di informazioni riguardo la mobilità e la biodisponibilità degli elementi nella matrice studiata (*Gismera et al., 2004; Brunori et al., 2005*).

Gli acidi deboli e le soluzioni di forti complessati sono comunemente usate per determinare la mobilità degli elementi in traccia nei sedimenti e nei suoli. Gli agenti complessanti estraggono le frazioni legate ai carbonati e quelle legate alla sostanza organica. L'impiego di acidi deboli, invece, simula l'effetto che potrebbe avere l'input di un acido in natura (ad esempio, attraverso una pioggia acida o uno sversamento accidentale). Un agente lisciviante spesso utilizzato è l'Acido Acetico: gli elementi più mobili, come il Cd e lo Zn, non risentono del grado di acidità dell'agente lisciviante applicato. Invece, per elementi come Cu e Ni (mediamente mobili) e specialmente per gli elementi più legati al sedimento come Pb e Cr, un aumento di acidità determina un incremento nell'estraibilità.

I test con estraenti "tenui" forniscono informazioni sulla contaminazione da metalli pesanti nei sedimenti, e nei suoli; ma, spesso si ricavano valori di concentrazione estratta molto bassi, suggerendo che l'applicazione di questi tipi di estraenti per i test di lisciviabilità è utile solo nel caso di matrici con un elevato grado di contaminazione.

Tra i vari liscivianti, anche l'EDTA è spesso stato utilizzato per l'analisi cinetica.

L'EDTA è invece un agente complessante non specifico in grado di estrarre direttamente i metalli dalle diverse frazioni del sedimento, attraverso una reazione di complessazione, veloce e

competitiva. L'EDTA opera, in particolare, sui metalli presenti nella frazione scambiabile e sulla superficie dei siti di adsorbimento, inoltre, permette l'estrazione dei metalli legati alla frazione organica e agli ossidrossidi amorfi.
Quindi, questi agenti liscivianti non forniscono nessuna indicazione sulle frazioni di provenienza del metallo, a meno che queste frazioni presenti nel sedimento, non mostrino un comportamento cinetico differente.
La modellizzazione cinetica dei dati sperimentali, ottenuti nei test di lisciviazione, può quindi fornire indicazioni sulla della frazione di provenienza del metallo in esame e ci permette di studiare la sua velocità di mobilizzazione *(Brunori et al., 2005, Bermond et al., 1998; Viro, 1995).*
Gli studi cinetici relativi al rilascio dell'arsenico indicano invece che l'agente lisciviante da poter utilizzare è il bicarbonato di sodio: l'ammontare di arsenico estratto tende ad aumentare con il tempo di estrazione. Gli ioni bicarbonato possono estrarre l'arsenico dai campioni di sedimento sia in presenza di ossigeno sia in condizioni anossiche. Una soluzione di bicarbonato può mobilizzare l'arsenico dagli ossiidrossidi di ferro e manganese nei sedimenti e la quantità di arsenico presente nella colonna d'acqua è proporzionale a quella presente nei sedimenti *(Anawar et al., 2004; Farias et al., 2003).*
L'approccio cinetico alla speciazione degli elementi in traccia nei suoli e nei sedimenti può essere considerato un metodo alternativo e valido, considerando che fornisce delle stime precise ed accurate della quantità di metalli estratti rispetto ai metodi convenzionali in cui le misure sono fatte quando è raggiunto l'equilibrio, a causa dei fenomeni di ri-fissazione (*Sahuquillo et al.,* 2003).

2.3 Fitodepurazione di suoli e sedimenti contaminati

Secondo stime attendibili, sul mercato mondiale sono disponibili circa 90.000 sostanze chimiche, soprattutto organiche, a cui ogni anno se ne aggiungono altre 1.000. Di queste solo per 500 si è in grado di conoscere gli effetti sulla salute e sull'ambiente (dati EPA). La maggior parte di queste sostanze sono causa di un inquinamento chimico. A queste vanno ad aggiungersi quelle che producono l'inquinamento fisico (come le sostanze radioattive) e l'inquinamento biologico (come i liquami di origine urbana). Tutti questi prodotti e materiali "non naturali" sono in grado di produrre una rottura dei delicati equilibri dell'ecosistema con cui vengono a contatto - sia esso acqua, aria o suolo - e di determinare una stato di inquinamento anche molto lungo nel tempo.

Pertanto, uno dei problemi più ardui da affrontare è quello del risanamento di aree che sono state contaminate, ad esempio, per sversamenti, accidentali o volontari, di oli combustili, solventi chimici organici, nonché di materiale contenente metalli pesanti.
La contaminazione dei suoli è uno dei rischi più gravi di degradazione delle risorse naturali: non a caso nelle società industriali avanzate grande attenzione è riservata all'identificazione, la bonifica ed il riutilizzo dei siti contaminati, nonché alla loro successiva gestione, agricola e non.
Le tecniche di recupero sono spesso economicamente inaccettabili a causa dei grossi volumi di sedimenti contaminati. Tradizionalmente, i sedimenti dragati sono raccolti e piazzati in depositi confinati. Per ridurre lo spazio necessario per il deposito, è possibile rimuovere l'acqua dai sedimenti dragati con diverse tecniche e poi depositarli all'interno degli argini.
Il rimboschimento o la coltivazione dei siti contaminati si presenta come una strategia realistica, a basso costo, con buoni effetti ecologici trasformando il sito inquinato in uno produttivo (*Mertens et al., 2004)*
La biodecontaminazione (**bioremediation**) indica il processo di trattamento che utilizza microrganismi naturalmente presenti nell'ambiente (come funghi e batteri) per "spezzare" o degradare sostanze dannose in composti meno tossici o, addirittura, non tossici per l'uomo. I microrganismi mangiano e digeriscono composti organici per ottenere energia necessaria alla loro crescita. Esistono alcuni microrganismi che sono in grado di alimentarsi e digerire sostanze organiche che, invece, risultano pericolose per la salute dell'uomo, quali combustibili e solventi, riducendoli in prodotti innocui (principalmente ossido di carbonio ed acqua). Una volta che il contaminante è stato degradato, le popolazioni di questi microrganismi si riducono o scompaiono del tutto, in quanto è stata utilizzata tutta la loro fonte di cibo. Le tecniche di *bioremediation* "aiutano" la crescita delle popolazioni di microrganismi capaci di operare questa "pulitura", mediante la creazione di condizioni ambientali a loro ottimali, allo scopo di detossificare la massima quantità di contaminanti.
La **phytoremediation**, invece, si basa sulla capacità di alcune specie di piante di asportare, e di accumulare poi nei loro tessuti, grandi quantità di metalli dal suolo contaminato, in particolare piombo, cromo e cadmio. Ciò determina non solo la bonifica del terreno sul quale crescono, ma evitano che questi prodotti si disperdano nelle falde acquifere. Rispetto alla bioremediation, l'uso delle piante accumulatrici è molto meno pericoloso e, certamente, più ecologico e più economico; tuttavia comporta tempi più lunghi di trattamento per rendere di nuovo salubri i suoli. La fitodecontaminazione è stata utilizzata ad esempio nell'area di Chernobyl, dopo l'incidente nucleare del 1986, e a Chicago, per decontaminare dal piombo i suoli di un quartiere.
La phytoremediation consiste, quindi, nell'utilizzo di specie vegetali per la decontaminazione dei

suoli o delle acque sfruttando la capacità naturale delle stesse di assimilare, accumulare e degradare i costituenti dei mezzi considerati. Nel campo della bonifica di siti contaminati, le piante possono quindi essere utilizzate sia per mineralizzare e immobilizzare composti organici tossici nella zona radicale che per accumulare e concentrare metalli ed altri composti inorganici estratti dal suolo nella porzione aerea (figura 8). La pianta può essere pensata come un sistema di pompaggio e trattamento di tipo biologico che utilizza energia solare, caratterizzata da un sistema di captazione degli inquinanti che si amplia e che quindi permette di aumentare con il tempo l'efficienza del sistema.

I processi che vengono coinvolti sono dei processi di tipo biologico, fisico e chimico a carico della sola pianta o in congiunzione con i microrganismi che popolano la rizosfera. La proliferazione della popolazione microbica in prossimità dell'apparato radicale è favorita dal rilascio di essudati da parte delle specie vegetali. La quantità di batteri presenti in prossimità dell'apparato radicale è di un ordine di grandezza 1 o 2 volte superiore rispetto a quello di un suolo non vegetato.

La più grossa limitazione all'utilizzo di questa tecnologia consiste nella estensione dell'apparato radicale. La bonifica può essere infatti effettuata solo all'interno del volume interessato dalle radici delle piante. Questo implica che l'applicazione di una tecnologia di questo tipo può essere considerata preferibile quando l'area da bonificare è un'area vasta e la profondità di contaminazione è limitata.

I processi che interessano la phytoremediation di contaminanti inorganici da suoli sono i seguenti:

- **Fitoestrazione**: il processo sfrutta la capacità di alcune piante dette metallo-accumulatrici di estrarre i metalli dal terreno attraverso l'apparato radicale e di concentrarli nella parte aerea. Il vegetale può contenere fino al 25% del metallo sul peso secco. La pianta che, alla luce degli studi finora effettuati, ha mostrato le più alte capacità di accumulo e la più elevata produzione di biomassa è stata la *Brassica juncea* (senape indiana). Nella scelta delle specie più adatte vengono presi in considerazione non solo la capacità di accumulare i metalli ma anche la produzione della biomassa, la potabilità nonché la adattabilità alle condizioni climatiche dell'area considerata. L'assorbimento dei metalli da parte dei vegetali può essere favorito dall'aggiunta di composti chimici che aumentino la mobilità dei metalli nel suolo. La bio-disponibilità dei metalli costituisce infatti un fattore limitante al loro accumulo.
- **Fitostabilizzazione**: è una tecnica che fa uso di specie metallo-tolleranti che producono dei composti chimici in grado di immobilizzare i metalli all'interfaccia radici-suolo.

Questa tecnica permette quindi di ridurre la mobilità dei metalli e impedisce la migrazione dei contaminanti nelle acque sotterranee o l'ingresso nella catena alimentare senza che gli stessi contaminanti vengano rimossi dal terreno. Questa tecnica può essere utilizzata per ristabilire una copertura vegetativa nei siti in cui questa si è diradata per via delle elevate concentrazioni di metalli pesanti.

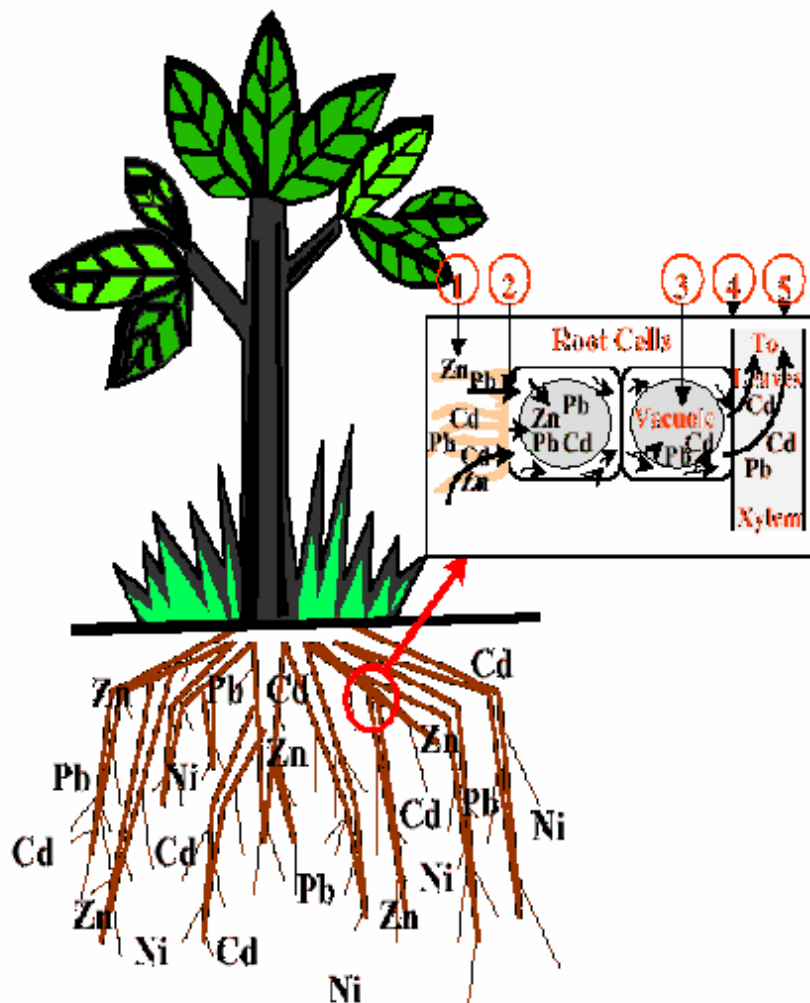



Figura 8. Schematizzazione dei processi alla base della phytoremediation

Attraverso la fitoestrazione si può ottenere quindi la bonifica del sito in tempi più o meno lunghi a seconda della capacità della pianta di accumulare i metalli mentre la fitostabilizzazione può essere utilizzata per la messa in sicurezza di un sito attraverso l'immobilizzazione dei composti tossici presenti nella matrice.

Il miglioramento della efficienza di queste tecniche può essere ottenuto attraverso l'utilizzo di additivi che permettano nel primo caso di aumentare la frazione biodisponibile di metalli e

quindi la quantità di metalli accumulabili nella specie vegetale e nel secondo la loro immobilizzazione (tabella 14).

Tabella 14. Esempi di utilizzo del Compost nei processi di "Phytoremediation"

Tipo di ammendante	Specie utilizzata	Substrato	Contaminanti	Autore
Pollina e segatura	Erba medica	Suolo contaminato	Esplosivi	Kevin GreyUSA
Torba polvere di carbone granuli di ferro	Alberi e cespugli naturali	Escavo da miniere	da Cr As Cu Pb	Maurice 2004 Svezia
Stallatic - fresco compost da frantoio	Farinello (Chenpodium album)	Escavo da miniere	Cu, Pb e Zn	Bernal 2003 Spagna
Scorie basiche del acciaio	Salici, festuca migliarino cappellini	Sedimenti marini	Zn	Bert 2004 Francia
Compost e/o concime verde	Fagiolo, Introto, P.vaginatum	Fanghi portuali	Metalli pesanti e PAH	N.V. Hue 2003 USA
Argilla terriccio	Orzo	Fanghi portuali	tbt	S.Trap 2004 Danimarca
Compost	Festuca e trifoglio	Fanghi portuali	Metalli pesanti	T.Heggen 2004 Norvegia
Fosfati	Scirpus pungens	Fanghi fluviali	Petrolio	Blaise 2004 Canada

La *phytoremediation*, detta anche *botano-remediation*, *agroremediation* e *vegetative remediation*, si basa su processi naturali condotti dalle piante quali:

- Estrazione di metalli e certi composti organici;
- Accumulo e trasformazione dei composti accumulati via lignificazione, volatilizzazione, metabolizzazione e mineralizzazione;
- Uso di enzimi per trasformare sostanze organiche complesse in composti più semplici.

I contaminanti influenzati dai processi di *phytoremediation* sono:

- Metalli pesanti [Cd, Cr (VI), Pb, Co, Ni, Se, Zn];
- Specie radioattive (Cs, Sr, U);
- Solventi clorurati;
- Policlorobifenili (PCB);
- Idrocarburi policicloaromatici.
- Pesticidi clorurati;
- Insetticidi organofosfati;
- Espolosivi (TNT, DNT, TNB, RDX, HMX)
- Nutrienti;
- Sostanze emulsionanti.

Le proprietà chimico-fisiche che influenzano l'applicabilità della *phytoremediation* sono:

- Tipo di suolo e contenuto di materia organica possono influenzare la biodisponibilità digli inquinanti;
- Il contenuto di acqua nel suolo può influenzare la crescita delle piante e microrganismi e la disponibilità di ossigeno richiesto per la respirazione aerobica;
- La temperatura influenza vari meccanismi di phytoremediation, come la velocità di accumulo e degradazione;
- La disponibilità di nutrienti può influenzare la velocità e l'estensione della degradazione dei contaminanti;
- La fotodegradazione degli inquinanti dovuta ai raggi ultravioletti nello strato più superficiale, può indurre la presenza di composti più tossici per le piante e l'ecosistema;
- I processi di weathering provocano l'allontanamento della componente più volatile degli inquinanti, lasciando nel suolo i composti non volatili o semi-volatili, che sono più difficilmente biodisponibili se si ripartiscono nella componente organica o argillosa del suolo.

Tali trattamenti presentano, comunque, alcuni limiti:

- La bonifica richiede tempi lunghi;
- Il trattamento è limitato allo strato sottostante la superficie;
- Condizioni climatiche e idrogeologiche possono restringere il campo di scelta del tipo di coltura che può essere impiegata;
- La superficie del sito potrebbe essere modificata per prevenire inondazioni ed erosioni;
- I contaminanti possono entrare nella catena alimentare, attraverso animali e insetti che si cibano delle piante;
- Può essere richiesto l'uso di ammendanti per facilitare l'azione delle piante.

2.3.1 Il Compost

Il compost è il prodotto di un processo di degradazione aerobica di materiale organico fermentescibile o meglio di rifiuti organici di diversa origine; possono destinarsi alla produzione di compost la frazione organica contenuta nei rifiuti urbani, scarti vegetali del verde pubblico e privato, residui delle attività agro-industriali, delle industrie della carne, delle conserve vegetali, imballaggi in carta e cartone, fanghi biologici (da depurazione di acque reflue civili) e diversi altri.

Il compostaggio è un processo assolutamente spontaneo, mediato dall'azione di un insieme di microorganismi (batteri, actinomiceti, funghi) che si alternano nell'operazione di ossidazione del materiale organico biodegradabile in cui sono presenti naturalmente.

Il processo è caratterizzato da fasi ben distinte durante le quali l'attività microbica, in condizioni di meso e termofilia ed in presenza di ossigeno, garantisce la mineralizzazione delle frazioni biodegradabili con stabilizzazione della sostanza organica e sua successiva trasformazione in residuo umificato.

Oltre ad una oculata scelta delle matrici (caratteristiche merceologiche), è fondamentale mantenere le condizioni più idonee a favorire l'attività microbica attraverso il monitoraggio di alcuni parametri chimico-fisici (ossigeno, pH, umidità, temperatura) che consentono, allo stesso tempo, di seguire anche l'evoluzione del processo ossidativo; una attenta valutazione delle condizioni operative permettono di raggiungere l'obiettivo del processo di compostaggio: l'ottenimento di un prodotto (il compost) ricco di sostanze umosimili, dotato di elementi nutritivi, compatibile con lo sviluppo fisiologico vegetale, privo di semi vitali di erbe infestanti nonché di sostanze inquinanti, igienicamente sicuro, utilizzabile come ammendante organico in agricoltura.

- Aspetti normativi e commerciali

La normativa, in ambito europeo, in materia di produzione ed impiego del compost è affidata, allo stato attuale, ai diversi Stati membri non essendo stata emanata alcuna direttiva in materia di qualità di compost atta ad armonizzare le normative nazionali.

In ambito nazionale, il riferimento normativo principale in materia di compost è rappresentato dalla L. 748/84 (*Gazzetta Ufficiale, 1984*) e successive modificazioni, in particolare dal D.M. 27 marzo 1998 (Modificazione all'allegato 1C della legge 19 ottobre 1984, n° 748, recante nuove norme per la disciplina dei fertilizzanti) a cui si aggiunge il D.L. 22/97 (Decreto Ronchi) che costituisce la norma nazionale di riferimento per la gestione dei rifiuti. (Si ricorda che il compostaggio costituisce una tipologia di trattamento per il recupero e la valorizzazione di rifiuti organici e/o eventuale loro appropriato smaltimento.)

La normativa italiana individua due tipologie di compost:

Compost di qualità, incluso tra gli ammendanti previsti nella 748/84 derivanti dal compostaggio, comprende l'ammendante compostato verde, l'ammendante compostato misto e l'ammendante torboso composto (miscela di torbe in quantità maggiore del 50 % con ammendante compostato verde e/o misto).

Questa tipologia di compost è ottenuto esclusivamente da rifiuti raccolti o conferiti in modo differenziato e si configura come un prodotto di cui sono stabiliti i requisiti agronomici,

microbiologici, parassitologici, presenza di inquinanti, pertanto utilizzabile senza vincoli di nessun genere che non siano quelli di una corretta pratica agricola (tabella 15).

Dopo il consolidamento del mercato in ambito agricolo, per il compost di qualità si stanno individuando utilizzi innovativi in relazione alle proprietà microbiologiche che ne consentono l'utilizzo in operazioni di degradazione di contaminanti organici tossici (idrocarburi policiclici aromatici, solventi clorurati, pesticidi, etc.) e di bonifica ambientale ("bioremedation").

Tabella 15. Caratteristiche del compost da rifiuti (in accordo con la deliberazione C.I. 27 luglio 1984)

Parametri	**Unità di Misura**	**Valore Limite**
Umidità	% s.s.	< 45
Ph	-	6 – 8,5
Sostanza organica	% s.s.	> 40
Sostanza umificata	% s.s.	> 20
Azoto totale	% s.s.	> 1
Anidride fosforica (P_2O_5)	% s.s.	> 0,5
Ossido di potassio (K_2O)	% s.s.	> 0,4
C/N	-	≤ 30
Arsenico totale	mg/kg s.s.	≤ 10
Cadmio totale	mg/kg s.s.	≤ 10
Cromo III	mg/kg s.s.	≤ 500
Cromo IV	mg/kg s.s.	≤ 10
Mercurio totale	mg/kg s.s.	≤ 10
Nichel totale	mg/kg s.s.	≤ 200
Piombo totale	mg/kg s.s.	≤ 500
Rame totale	mg/kg s.s.	≤ 600
Zinco totale	mg/kg s.s.	≤ 2500
Materiali inerti	% s.s.	≤ 3
Materie plastiche	% s.s.	≤ 1
Materiali ferrosi	% s.s.	≤ 0,5
Vetri	Mm	≤ 3
Vetri (quantità)	% s.s.	≤ 3
Salmonelle	N/50 g	assenti
Semi infestanti	N/50 g	assenti

s.s. = sostanza secca (fonte: Annuario Compost di Qualità 2004-2005)

Compost da rifiuti o "di qualità inferiore" o biostabilizzato è il compost da frazione organica ottenuta per selezione meccanica da RU conferiti tal quali; da questa tipologia di matrici si otterrà un compost inevitabilmente contaminato da vetro, plastiche, metalli pesanti, caratteristica che non consente di annoverare il prodotto tra gli ammendanti. Anche per questa tipologia di prodotto è previsto l'utilizzo sul suolo, ma il compost viene considerato e/o gestito come rifiuto;

infatti è vincolato al rispetto di standard qualitativi (presenza di elementi indesiderati, inquinanti), di quantità massime utilizzabili nonché alla caratterizzazione analitica dei terreni recettori, come mostrato in tabella 16. Anche in questo caso, il riferimento normativo è rappresentato dalla Deliberazione 27 luglio 1984 (per la prima applicazione del D.P.R. 915/82 concernente lo smaltimento dei rifiuti). Utilizzi alternativi possono essere rappresentati da destinazione ad attività paesistico ambientali (recupero di aree degradate, costituzione di aree verdi, ripristino di aree inquinate, sistemazione post chiusura di discariche esaurite, etc.).

Attualmente non esistono riferimenti normativi più precisi per l'uso del compost di qualità inferiore anche se, da tempo, è in corso di definizione un decreto mirato che, in linea con gli orientamenti comunitari, regolamenta il compost biostabilizzato.

Tabella 16. Limiti Allegato 1. C ***Come modificati dal Decreto 27 marzo 1998***

Parametro	**Ammendante Compostato Misto**	**Ammendante Compostato Verde**
Umidità	< 50 % s.t.q.	< 50 % s.t.q.
pH	6 - 8,5	6 - 8,5
Azoto organico sul secco	> 80 % dell'azoto totale	> 80 % dell'azoto totale
Carbonio organico	> 25 % s.s.	> 30 % s.s.
Acidi umici e fulvici	> 7 % s.s.	> 2,5 % s.s.
C/N	< 25	< 50
Rame totale	150 p.p.m. s.s.	150 p.p.m. s.s.
Zinco totale	500 p.p.m. s.s.	500 p.p.m. s.s.
Piombo totale	140 p.p.m. s.s.	140 p.p.m. s.s.
Cadmio totale	1,5 p.p.m. s.s.	1,5 p.p.m. s.s.
Nichel totale	50 p.p.m. s.s.	50 p.p.m. s.s.
Mercurio totale	1,5 p.p.m. s.s.	1,5 p.p.m. s.s.
Cromo esavalente	0,5 p.p.m. s.s.	0,5 p.p.m. s.s.
Materiale plastico (∅ ≤ 3,33 mm)	≤ 0,45 % s.s.	≤ 0,45 % s.s.
Materiale plastico (3,33 mm < ∅ ≤10 mm)	≤ 0,05 % s.s.	≤ 0,05 % s.s.
Altri materiali inerti (∅ ≤ 3,33 mm)	≤ 0,9 % s.s.	≤ 0,9 % s.s.
Altri materiali inerti (3,33 mm < ∅ ≤10 mm)	≤ 0,1 % s.s.	≤ 0,1 % s.s.
Materiali plastici ed inerti (∅ >10 mm)	Assenti	Assenti
Salmonelle	Assenti in 25 g t.q. ,dopo riv.	Assenti in 25 g t.q. ,dopo riv.
Enterobactariaceae totali	≤ $1x10^{2}$ UFC per g	≤ $1x10^{2}$ UFC per g
Streptococchi fecali	Max 1,0 x 10^{3} (MPN x g)	Max 1,0 x 10^{3} (MPN x g)
Nematodi	Assenti in 50 g t.q.	Assenti in 50 g t.q.
Trematodi	Assenti in 50 g t.q.	Assenti in 50 g t.q.
Cestodi	Assenti in 50 g t.q.	Assenti in 50 g t.q.

Ammendante Compostato Misto: prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e stabilizzazione controllato di rifiuti organici che possono essere costituiti dalla frazione organica dei RSU proveniente da raccolta differenziata, da rifiuti di origine animale compresi liquami zootecnici, da rifiuti di attività agroindustriale e da lavorazione del legno e del tessile naturale non trattati, da reflui e fanghi, nonché dalle matrici previste per l'ammendante compostato verde.

Ammendante Compostato Verde: prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e

stabilizzazione controllato di rifiuti organici costituiti da scarti della manutenzione del verde ornamentale, residui delle colture, altri rifiuti di origine vegetale con esclusione di alghe e altre piante marine.

- L'uso del compost "di qualità inferiore" nei processi di recupero dei suoli impoveriti e/o salini.

Prima di parlare dell'uso del compost per il recupero dei suoli contaminati, sembra opportuno fare un breve cenno al suo uso per arricchire suoli aridi e semi aridi al fine di un loro utilizzo in agricoltura. In Israele, alcuni esperimenti, nei quali il compost ottenuto dai rifiuti solidi urbani è stato utilizzato a questo fine, hanno evidenziato che, se da una parte il compost aumenta la capacità di trattenere l'acqua consentendone un migliore utilizzo da parte della pianta, dall'altra l'uso ripetuto negli anni e in quantità elevate di compost da RSU può comportare un eccessivo rilascio di composti azotati nella falda sottostante *(Agassi et al., 2004; Hadas, 2004).*

In diversi esperimenti si è poi cercato, sia pure con un limitato successo, di utilizzare il compost ottenuto dalle vinacce per ridurre la salinità dei suoli (*Madejon et al., 2001*). Migliori risultati sono stati ottenuti in Turchia trattando i campioni di suolo provenienti da saline con compost ottenuto da RSU mescolato a gesso. Sembra che la presenza del compost, modificando l'equilibrio ionico del suolo, ne favorisca la desalinizzazione. Infatti, i batteri presenti nel compost, producendo acidi organici, riducono il pH del suolo; contemporaneamente, la respirazione aerobica dei batteri provoca l'aumento della pressione parziale del biossido di carbonio creando un ambiente riducente. Tali condizioni di acidità aumentano la solubilità del gesso facilitando in tal modo lo scambio calcio/sodio (*Hanay et al., 2004*).

- L'uso del compost nei processi di fitoestrazione.

Al fine di ottimizzare il processo di "fitoestrazione", l'aggiunta di ammendanti, come il compost, può rivelarsi molto proficua. La particolare ricchezza del compost in organismi dotati di elevate capacità metaboliche e di biodegradazione nei confronti di molti composti organici tossici (idrocarburi policiclici aromatici, solventi clorurati e pesticidi) rendono il compost particolarmente adatto ad essere impiegato come ammendante nei processi di "phytoremediation" e di "bioremediation". L'apporto del compost, specialmente se ad elevato grado di maturazione, a suoli contaminati accelera infatti il risanamento contribuendo all'eliminazione di molti composti organici (*Vallini et al., 2002*). Nel processo di fitoestrazione si possono individuare due punti chiave di fondamentale importanza: da una parte la biodisponibilità delle sostanze tossiche presenti nel suolo e la capacità delle radici di assorbirle e dall'altra la capacità delle piante di trasportare le sostanze tossiche assorbite nella parte aerea della pianta. Il problema della biodisponibilità ha suscitato molto interesse ed è stato ampiamente studiato (*Cunningham & Ow, 1996; Huang et al., 1999; Salt et al., 1998*); al fine di aumentare la

mobilità e la biodisponibilità dei metalli pesanti è possibile usare sostanze chelanti, come l'EDTA, aggiunte al suolo (*Huang et al., 1999; Cooper et al., 1999; Lombi et al., 2001).* Tuttavia, l'aggiunta di sostanze in grado di aumentare la mobilità dei metalli pesanti deve essere accuratamente modulata, tenendo conto dei rischi connessi alla possibile lisciviazione di tali metalli nella falda sottostante.

Particolari ammendanti organici, ad esempio quelli ottenuti come sottoprodotto della lavorazione delle olive, sono acidi (pH 4.0-4.5) e ricchi di fenoli; tali caratteristiche sono in grado di aumentare la mobilità degli elementi e ne permettono l'utilizzo per la bonifica dei siti contaminati dai metalli pesanti, sostituendo i chelanti sintetici come l'EDTA utilizzati per migliorare i processi di "phytoremediation".

Il "*Corpo Degli Ingegneri Delle Forze Armate*" degli Stati Uniti ha studiato le possibilità di impiegare il compost nella bonifica dei siti contaminati al fine di ridurre i costi che tali operazioni di bonifica rappresentano. Infatti, è stato calcolato che la bonifica di un sito contaminato da una fabbrica di esplosivi ottenute mediante l'incenerimento ha un costo di circa 527 dollari a tonnellata, mentre, impiegando la tecnica dell'aggiunta del compost al suolo, i costi si riducono a 351 dollari a tonnellata.

- L'uso del compost nei processi di fitostabilizzazione.

Questo approccio prevede l'uso di piante in grado di tollerare i metalli, immobilizzarli nel suolo e renderli in tal modo meno pericolosi per l'ambiente e l'uomo.

Tale tecnica è stata applicata in Francia anche al trattamento dei fanghi portuali dragati, in un esperimento durato quattro anni, nel quale i fanghi con elevate concentrazioni di zinco sono sottoposti a fitostabilizzazione dopo essere stati mescolati alle scorie basiche ottenute nella produzione dell'acciaio. I risultati, finora ottenuti, sono stati contrastanti: se da una parte le scorie basiche riducono la liscivazione dello Zn, sia in presenza di vegetazione sia in assenza di vegetazione, la microanalisi a raggi X ha tuttavia dimostrato che tutte le specie vegetali prese in esame favoriscono l'idrolisi della forma di zinco inizialmente aumentandone la mobilità. In un lavoro analogo le capacità di alcuni ammendanti di ridurre la mobilità e la biodisponibilità di metalli pesanti presenti nel suolo sono state provate "in situ". Torba, polvere di carbone, granuli di ferro e scorie provenienti dai forni sono stati mescolati a terreni contaminati da cromo, piombo, rame e arsenico. I risultati ottenuti sono stati positivi: la torba e la polvere di carbone riducono sensibilmente la mobilità dei metalli mentre l'ammendante contenente ferro riduce la tossicità dei suoli contenenti arsenico del 20-30%.

Anche gli ammendanti organici sono stati studiati per possibili applicazioni nella bonifica dei siti contaminati dai metalli pesanti mediante fitostabilizzazione. E' stato dimostrato che alcuni

ammendanti organici (stallatico, compost maturo e torba), riducendo l'acidità del suolo (pH 9.09) riducono la mobilità dei metalli e favoriscono la flocculazione e la fissazione in forme non biodisponibili. Tali ammendanti possono essere utilizzati proficuamente nei processi di fitostabilizzazione di siti contaminati da metalli pesanti come lo zinco, il piombo e il rame.

- L'uso del compost nei processi di "phytoremediation" e di "bioremediation" dei sedimenti marini contaminati e dei fanghi portuali.

Il sedimento, come già detto, è considerato il recettore ultimo di molti contaminanti; infatti molte delle sostanze inquinanti disperse in mare sono poco solubili e vengono facilmente adsorbite dalla sostanza organica particolata, sospesa in acqua, che poi sedimenta; quindi, la concentrazione di sostanze inquinanti (siano esse composti organici e/o metalli pesanti) è in molti casi maggiore nel sedimento che non nella colonna d'acqua. Per questo alcuni processi fisici (moto ondoso o dragaggi), chimici (cambiamenti di pH) e anche biologici (ingestione del particellato da parte di organismi bentonici) possono rendere il sedimento una fonte di inquinamento per la colonna d'acqua.

Quella dei sedimenti contaminati è una problematica piuttosto recente e, soprattutto nel nostro Paese, ricerche e risorse investite in tale settore risultano ancora limitate. In Italia non è stata ancora emanata una legge che regolamenti organicamente il problema dei sedimenti; e come è stato detto nel capitolo precedente, fino ad oggi il problema dei sedimenti contaminati si è spesso affrontato limitandosi al solo dragaggio ed al conferimento in discarica controllata del materiale proveniente da aree portuali.

Un'alternativa alla discarica commerciale è rappresentata dai *CDF (Confined Disposal Facility),* o vasche di colmata: si tratta di una struttura ad elevato grado di contenimento che consente lo stoccaggio, per un tempo indefinito, dei sedimenti maggiormente contaminati ed il successivo monitoraggio della fuoriuscita dei contaminanti. Tuttavia, il conferimento in discarica risolve solo parzialmente il problema e risulta inoltre dispendioso sia per quel che riguarda il trattamento dei fanghi che per le vaste aree che vengono destinate alla discarica, sottraendole ad usi economicamente più proficui.

La **"phytoremediation",** in particolare nel caso della fitoestrazione, è un sistema di trattamento dei sedimenti inquinati a ridotto impatto ambientale basato principalmente su processi biologici. Gli impianti di lagunaggio per la fitoestrazione sono costituiti da ambienti umidi riprodotti artificialmente in bacini impermeabilizzati, attraversati, con diversi regimi di flusso, dalle acque reflue. Tali sistemi sono caratterizzati dalla presenza di specie vegetali tipiche delle zone umide (macrofite igrofile), radicate ad un substrato di crescita.

Tuttavia, la possibilità di applicare la fitoestrazione nella bonifica dei fanghi portuali inquinati è

limitata da alcune caratteristiche negative del substrato che rendono quasi impossibile la crescita di specie vegetali. Infatti, prescindendo dalle sostanze inquinanti, la scarsa porosità de fanghi, la bassa concentrazione di ossigeno e l'elevata salinità, sono fattori che limitano o impediscono del tutto l'applicazione della "phytoremediation" nella bonifica dei fanghi portuali inquinati.
Per ovviare a queste limitazione, l'aggiunta di compost o di altri ammendanti ai fanghi portuali, sembra essere una scelta obbligata; infatti, operando in questo modo, si ottiene sia una maggior ossigenazione del terreno sia la riduzione della salinità, ed infine un benefico apporto di nutrienti e di batteri aerobi.
L'uso del compost nella bonifica dei sedimenti contaminati permette di utilizzare due rifiuti al fine di ottenere un prodotto (sedimento bonificato) riutilizzabile, evitando i costi di un loro smaltimento separato in discarica.

- Alcuni esempi di aggiunta di compost nel trattamento di bonifica dei fanghi portuali mediante fitoestrazione.

1) "*Corpo Degli Ingegneri Delle Forze Armate*" degli Stati Uniti ha sviluppato questa tecnologia per ottenere un prodotto utilizzabile dal sedimento; il sedimento non trattato è stato mescolato con materiale cellulosico (legno, paglia, compost vegetale), letame, fertilizzanti e carbonati. Al fine di ridurre la concentrazione di contaminanti, sia organici che inorganici, è stata impiegata la "fitoestrazione". Sono state testate diverse qualità di piante, ma la segale (*Rye grass*) è risultata la migliore.

2) Nel corso della bonifica dei fanghi dragati da Pearl Harbour sono state testate le capacità di crescita e di fitoestrazione di 5 specie vegetali: 2 erbacee, *Cinodon dactylon* (gramigna) e *Paspalum vaginatum* (erba da prato molto resistente al sale) e tre leguminose, *Vigna marina* e *Vigna unguiculata* (specie di fagioli) e *Desmodium intortum* (Intorto) .
Tre di esse sono state selezionate *Paspalum vaginatum, Vigna marina* e *Desmodium intortum* e l'uso di una combinazione di tutte e tre si è rivelato efficace nella bonifica: *Paspalum vaginatum* e *Vigna marina* hanno un elevata capacità di ridurre la salinità del terreno, mentre *Desmodium intortum* è in grado di degradare gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).
I fanghi portuali dragati erano stati precedentemente mescolati con terreno locale non contaminato, in una proporzione del 25%; l'aggiunta di ammendanti, compost e/o concime verde, ha anche aumentato la capacità di fitoestrazione.

3) In Danimarca è stato effettuato un programma di fitoestrazione su fanghi portuali contaminati da Tributilstagno (TBT). Un primo esperimento prevedeva lo studio della capacità di crescita dei salici sui fanghi tal quali ma, forse a causa della scarsa capacità di resistere alla elevata concentrazione salina presente, tutti i salici piantati morirono.

In un prova successiva i fanghi dragati furono mescolati con argilla e terriccio e quindi posti in vasche di lagunaggio. Su tale substrato diverse specie si sono dimostrate in grado di crescere bene; fra di esse di particolare interesse, per applicazioni in ambito industriale, sono l'orzo (*Hordeum vulgare*), utilizzato per la produzione di alcool etilico, e la rapa, utilizzata per la produzione di biodisel.

4) In un analogo esperimento effettuato in Norvegia, fanghi portuali contaminati da TBT, IPA e metalli pesanti sono stati prima trattati con ammendanti o compost e poi seminati con piante in grado di tollerare alte concentrazioni saline e sostanze tossiche; l'uso di compost e di ammendanti naturali si è rilevato utile nel favorire la "phytoremediation".

5) In una serie di esperimenti effettuati sul fiume S. Lorenzo nel Quebec (Canada) è stata studiata la fitoestrazione di sedimenti contaminati da idrocarburi utilizzando la *Scrirpus pungens* (un erbacea), con l'aggiunta di ammendanti azotati. La detossificazione del sedimento è stata ottenuta dopo 49 settimane, periodo di poco inferiore rispetto all'intervallo di tempo richiesto dal naturale processo di "bioremediation" del controllo (65 settimane). Tuttavia, tale risultato poco soddisfacente è probabilmente dovuto alla presenza di una lunga stagione fredda nelle zone dove si è svolta la sperimentazione; infatti, un periodo freddo prolungato comporta una riduzione dei tempi della fase vegetativa e quindi una minore efficacia della fitoestrazione (*Blaise et al., 2004*).

2.3.2 Il Bauxol

La bauxite è utilizzata per la produzione, attraverso il processo Bayer, dell'allumina, dalla quale si ottiene poi, per elettrolisi, l'alluminio. La produzione di una tonnellata di allumina comporta però la creazione di una quantità di residui di "fanghi rossi" tra 1 e 1.5 tonnellate. Questi residui sono caratterizzati soprattutto da una elevata causticità (pH > 12-13), che ne rende problematico lo smaltimento. In Australia è stato sviluppato un processo di trattamento dei "fanghi rossi" con acqua di mare che permette l'abbattimento del pH (8-9) dei fanghi stessi e, soprattutto, un eventuale riutilizzo (ad esempio nella rimozione/intrappolamento del fosforo da acque di scarico o di metalli pesanti da suoli e acque acide di miniera). La Virotec International Ltd. ha sviluppato questa tecnologia ed ha brevettato e prodotto, con il nome di **Bauxsol** TM, diversi materiali che presentano come caratteristiche fondamentali la capacità di tamponare pH acidi e quella di intrappolare metalli attraverso processi di adsorbimento e coprecipitazione.

Sono stati effettuati studi preliminari per valutare, in funzione della normativa vigente in Italia,

le possibilità di impiego in campo ambientale del “Bauxol”. Il trattamento di residui di processi industriali per ridurne la “pericolosità” ha un’ovvia rilevanza da un punto di vista ambientale. La possibilità di una loro utilizzazione, a valle del trattamento, è sempre auspicabile al fine di diminuire i problemi stoccaggio.

Cap. 3 Area di studio

3.1 Inquadramento geografico

Figura 9. La Regione Campania

La Regione Campania è prevalentemente collinare (50.8%) e montuosa (34.6%), e solo per il 14,6% costituita da pianure vere e proprie. La densità media della sua popolazione è la più alta d'Italia (417 ab.), superiore a quella della Lombardia (371), ma ha una distribuzione sul territorio assai diseguale. Nella regione si presenta infatti in termini accentuati il dualismo, tipico dell'Italia Meridionale, fra zone interne montane e collinari e pianure costiere intensamente coltivate e sovrappopolate. Si debbono distinguere tre realtà sub-regionali: l'area di Napoli (830 kmq, 2,7 milioni di ab.), le zone costiere e pianeggianti da Caserta a Salerno (3.030 kmq, 1,7 milioni di ab.) e il resto della regione (9.740 kmq., 1,3 milioni di ab.).

La regione è tuttora caratterizzata da tale dualismo fra lo sviluppo agricolo e industriale della fascia costiera e l'arretratezza delle zone interne montane e collinari. La produzione agricola delle zone appenniniche continua a fondarsi su una cerealicoltura dalle rese molto basse e il reddito agricolo non raggiunge qui nemmeno la metà di quello medio regionale. La fascia costiera invece permane caratterizzata dall'elevata produzione ortofrutticola e da fiorenti coltivazioni di olivi e viti, favorite dalla naturale fertilità dei terreni. L'agricoltura rimane un settore determinante dell'economia campana, con una produzione di 4.044 miliardi di lire. Lo spazio agricolo tuttavia è soffocato dall'enorme carico demografico che grava sulle zone più fertili, a questo si aggiungono lo spezzettamento della proprietà, l'assenza di una mentalità manageriale, la presenza di poche cooperative.
Non meno preoccupante è lo stato di salute del settore industriale, tradizionalmente contraddistinto da una distribuzione spaziale squilibrata: l'industria è infatti concentrata in prevalenza nel Napoletano e nel Salernitano, benchè l'attività manifatturiera abbia registrato un notevole sviluppo nel Casertano che negli anni '70 ha vissuto il processo di trasformazione da area agricola ad area industriale.

L'area presa in esame è quella dei Campi Flegrei, che si estendono dalla parte occidentale del golfo di Napoli a Cuma, ed abbracciano tutta la costiera della collina di Posillipo, comprendendo anche Bagnoli, La Pietra, il golfo di Pozzuoli, Arco felice, Lucrino, Baia, Bacoli, Misero, Miliscola, Monte di Procida, Torregaveta, Fusaro e Cuma. La fascia interna è costituita prevalentemente da una serie di crateri e comprende Fuorigrotta, Agnano, Astroni, Soccavo, Pianura e Quarto.
L'intera area ricopre un'estensione di circa 7.800 ha.

3.2 Inquadramento storico

In un territorio già ricco di storia, di tradizioni, di realtà ambientali tanto diverse come la Campania, i Campi Flegrei si impongono, in tutta la loro varietà storico-ambientale, come una vera e propria unità culturale. Si parla di una regione ricca di fenomeni naturali e alte testimonianze della creatività umana, di un territorio in grado di suscitare la più ampia molteplicità di interessi scientifici, siano essi archeologici, naturalistici, storici e sociologici. È d'obbligo riconoscere ai Campi Flegrei una netta individualità ed un ampio patrimonio culturale da salvaguardare e da valorizzare.

L'area Flegrea è caratterizzata da un'antica storia di insediamenti umani che hanno definito la tipologia di uso del territorio, per secoli di tipo agricolo e silvo-pastorale, in tempi recenti oggetto di estesa e caotica urbanizzazione.
Nell'VIII secolo a.C. si insediò a Cuma una delle più antiche colonie greche dell'Italia meridionale, che estese rapidamente il suo dominio a tutta la regione flegrea. Infatti l'impronta più determinante, che ha condizionato la storia dei Campi Flegrei fu certamente impressa dai Greci che, imponendosi sulle genti tirreniche, lasciarono ovunque segni tangibili di quella trasformazione ambientale che fu continuata poi dai Romani. Furono probabilmente i Greci che stanziandosi nell'isola di Ischia, estesero il loro dominio in buona parte nella zona flegrea, soprattutto sulle sponde meridionali, dove comode insenature furono sfruttate come porti naturali. Dopo la denominazione greca nel 338 a.C. giunsero nel territorio flegreo i Romani, la cui opera di trasformazione risultò molto incisiva. Il porto di Pozzuoli divenne il primo porto dell'Italia e del Mediterraneo. Difatti, particolarmente importante appare Pozzuoli nella storia dell'ingegneria portuale; il *Portus Julius*, costituito da Agrippa nei laghi Lucrino e Averno nel 37 a.C., dovette essere realizzato mediante il taglio della duna costiera del Lucrino, rientrando così nella tipologia dei porti lagunari. La ricchezza delle fonti termali e minerali che il sottosuolo vulcanico forniva in gran numero, fecero di Baia la prima grande stazione idroterapica dell'antichità con il conseguente insediamento, lungo il litorale da Lucrino a Miseno, di numerose ville. Il territorio immediatamente più a nord, che si estende intorno al lago Fusaro e sulle pendici delle colline a sud e ad est del lago, faceva parte in epoca antica del territorio cumano. In epoca romana il lago Fusaro è da identificarsi con la *Acherusa Palus*. Esso non era separato dal mare, come lo è ora, dalla duna litorale che cominciò a formarsi forse nel I sec. a.C. *(Rigillo Troncone, 1985)*.
Con la caduta dell'Impero Romano e le conseguenti invasioni barbariche, le terre flegree furono devastate e spopolate, soprattutto nella zona più occidentale. Cuma, antico centro politico e culturale, venne occupata e saccheggiata; Baia, abbandonate le ville e trascurate le grandi opere imperiali, sentì anch'essa gli effetti del passaggio dei Barbari, fu infatti devastata dai Longobardi e distrutta in gran parte dai Saraceni. Durante il periodo vicereale, furono presi dei provvedimenti per consentire la ripresa del territorio flegreo, ma non ebbero un effetto molto incisivo. Solo con l'unificazione d'Italia l'area subì un notevole incremento demografico, dovuto alle opere di bonifica e ai primi effetti dell'industrializzazione.
Una radicale operazione di bonifica fu progettata da Ferdinando Galiani che, nel 1784, propose la riedificazione dell'antico porto di Baia, nonché l'apertura del Mare Morto, in modo da consentire il ricambio con il mare delle sue acque stagnanti. Lo stesso progetto prevedeva anche

l'apertura di una nuova foce per il Lago Fusaro, ed un collegamento tra i laghi Averno e Lucrino con il mare, al fine di ottenere il mescolamento delle acque dolci lacustri con quelle marine. Il progetto di bonifica del Galiani rappresentò un concreto tentativo per risolvere radicalmente i problemi dell'area. Il conseguente riassetto del territorio favorì lo sviluppo di attività produttive che indussero sostanziali trasformazioni sociali. Un contributo ulteriore all'evoluzione socio-economica fu indotto dalla entrata in esercizio, nel 1889, della ferrovia Cumana, che congiungendo Napoli con Torregaveta, concorse sensibilmente alla valorizzazione delle risorse turistiche della costiera flegrea *(Rigillo Troncone, 1985)*. La ferrovia Cumana, percorrendo lungo la linea di costa flegrea circa 20 km, segue uno degli itinerari più preziosi del territorio napoletano: il tracciato corre lungo la costa, guarda il mare, i promontori, le baie, le isole; lambisce i laghi Lucrino e Fusaro tra canneti e vegetazione spontanea; attraversa luoghi ricchi di monumenti archeologici; passa a pochi metri dai porti di Pozzuoli e di Baia; intravede dal capolinea la necropoli di Cuma.

Il successivo insediamento, in età contemporanea, di imponenti industrie ha consentito un ulteriore aumento demografico della popolazione sull'area flegrea e una più incisiva antropizzazione di questa zona. Gli insediamenti urbani hanno lungamente conservato il carattere nucleare delle prime colonie greche flegree di Cuma e degli insediamenti romani di Baia, Bacoli, Miseno e Pozzuoli; tale caratteristica si è completamente perduta soprattutto nella seconda metà del '900 *(Motti et al.)*.

L'analisi dei documenti cartografici datati dal 1870 al 1981 permette di comprendere il danno arrecato alle risorse naturali dei luoghi dall'indiscriminato incremento edilizio verificatosi negli ultimi decenni. La carta storica dell'uso del suolo dal 1900 al 1981, elaborata dall'Ente Provinciale dell'Agricoltura, conferma il prevalere del territorio urbanizzato su quello coltivato; infatti il suolo urbanizzato da 68,75 ettari nel 1900 è aumentato a 100 ettari nel 1954, a 148 ettari nel 1964, fino ai 312,5 ettari del 1981 *(Rigillo Troncone, 1985)*. Tutto ciò ha provocato l'impoverimento dei valori ambientali, annullando anche i margini di protezione intorno al patrimonio archeologico e, di conseguenza, ha determinato il progressivo allontanamento del turismo che ancora oggi potrebbe costituire la maggiore risorsa economica locale.

3.2.1 L'industrializzazione e la deindustrializzazione

I Campi Flegrei, nel corso del '900, hanno avuto un'estesa e qualificata presenza di fabbriche. Le maggiori industrie italiane dall'Olivetti alla Pirelli, dall'Italsider all'Alenia, hanno costruito i

propri stabilimenti, collocandoli fra Bagnoli e Bacoli, modificando in profondità sia l'assetto urbanistico dell'area sia la sua situazione socio-economica. I cento anni di presenza industriale però non hanno portato alla nascita di un sistema di piccole e medie industrie locali. Nei Campi flegrei non è accaduto quello che in genere si è verificato in altre aree ed in presenza di analoghi processi economici: la nascita di un *indotto* legato, in una prima fase, alle aziende maggiori dalle quali, poi, la piccola azienda si rende progressivamente autonoma conquistando propri spazi produttivi e di mercato. Eppure vi erano molte delle condizioni necessarie affinché un simile processo si verificasse anche in questa zona, tuttavia è mancato il decollo di un'impresa industriale locale.

Un primo elemento che caratterizza il *periodo delle fabbriche* è il suo articolarsi in stabilimenti di importanti aziende a carattere nazionale ed internazionale: Italsider, Olivetti, Pirelli, Alenia. I *cervelli tecnici e commerciali* di quelle aziende sono rimasti presso la *casa madre* e, comunque, in luoghi diversi e lontani da Bagnoli, Pozzuoli, Bacoli e perfino da Napoli. È derivato da questo il mancato riversarsi e diffondersi, sul territorio, di quella cultura dell'impresa industriale che è indispensabile per la nascita di un sistema locale di fabbriche piccole e medie; da altro canto, si è assistito invece al rapido formarsi, diffondersi ed affermarsi di una cultura e di una professionalità operaia.

Figura 10. Veduta panoramica della fabbrica SOFER (Pozzuoli)

Quando, alla fine dell'ottocento, l'Armstrong inizia la produzione, la manodopera, tutta locale, proviene dall'agricoltura e dalla pesca, non ha esperienza di lavori collettivi eterodiretti, non ha competenze in attività di carattere metallurgico e meccanico che sono quelle proprie dell'Armstrong dove si costruiscono pezzi d'artiglieria pesante per le marine da guerra. Nel volgere di pochi mesi e sotto la direzione di istruttori provenienti direttamente dall'Inghilterra,

contadini e pescatori si trasformarono in ottimi operai metalmeccanici, tanto da diventare ricercatissimi sul mercato nazionale del lavoro. Il caso si è ripetuto con la nascita della Microlambda che poi cambierà assetto societario e si chiamerà Selenia trasformatasi, a sua volta, in Alenia-Marconi che, comunque, continua l'originaria produzione di radar e di componenti elettroniche per missili. Quando, alla fine della seconda guerra mondiale, la Microlambda avvia la produzione a Fusaro di Bacoli, nei capannoni dell'ex Silurificio di Baia, in Italia non vi erano esperienze di fabbriche che si occupavano di elettronica o radaristica. Ad un'analoga vicenda si assiste alcuni anni dopo, quando, a Pozzuoli, l'Olivetti avvia una produzione sperimentale per la formazione dei futuri addetti al suo stabilimento flegreo. Gli *apprendisti-operai* danno vita ad una produzione di così alto livello sia sul piano quantitativo che qualitativo, da indurre la casa madre di Ivrea a decentrare a Pozzuoli una linea di costruzione di calcolatrici prima ancora che lo stabilimento puteolano venga completato e messo in attività. Dunque, è possibile avanzare l'ipotesi che il territorio flegreo come si è appropriato di una cultura operaia, avrebbe saputo impadronirsi anche di una cultura d'impresa industriale, se essa fosse stata portata e fatta vivere nell'economica del comprensorio.

Accanto a questi motivi, altri ve ne sono che hanno giocato un ruolo nel mancato decollo di un'industria locale, come la struttura del credito: l'accumulazione del capitale locale, di origine prevalentemente agricola e frutto di risparmi, difficilmente arrivava alla dimensione necessaria per impiantare una fabbrica o una grossa officina; inoltre la cultura delle grandi e ricche famiglie del luogo era lontana da una logica d'impresa e più proiettata ad esprimersi nel mondo delle professioni liberali; mancava anche un'esperienza societaria che avrebbe consentito l'incontro di piccoli capitali ed esperienze tecniche, ma nella zona era radicata una tradizione prevalentemente agricola, marinara e di piccolo commercio.

Ma non è questo l'unico lascito negativo che viene dall'*epoca delle fabbriche*: la maggior parte degli insediamenti industriali venne fatta sul litorale, e qui ha lasciato enormi manufatti dimessi. Cominciò, nel 1865, l'Armstrong che si insediò proprio sul mare occupando ampia parte della costa che si estende fra Pozzuoli e Lucrino; seguì, a ruota, nel 1907, l'insediamento Ilva, divenuta poi Italsider, che occupava l'intera baia di Coroglio, a Bagnoli; negli anni immediatamente successivi alla fine della seconda guerra mondiale, l'occupazione dei litorali continuava con la ricostruzione dei capannoni dell'ex Silurificio di Baia, distrutto nel corso della ritirata tedesca e che, ristrutturato, accoglie la nuova Microlambda sulle sponde del Lago Fusaro; fra la fine degli anni cinquanta e l'inizio degli anni sessanta, sul litorale di Arco Felice, sempre sul tratto di costa compreso fra Pozzuoli e Baia, viene costruito lo stabilimento Pirelli per la produzione di cavi elettrici sottomarini. Bisogna però dire che, in tutti i casi, l'ubicazione degli

impianti industriali era determinata da esigenze tecniche non superabili, all’epoca, in altro modo. Armstrong ed Ilva erano stabilimenti siderurgici e anche l’Armstrong, la cui specifica missione produttiva era la costruzione di pezzi d’artiglieria, provvedeva in proprio alla fusione dei metalli in cui poi forgiava cannoni e mitragliatrici. Le fabbriche siderurgiche, allora come in parte ancora oggi, si approvvigionavano via mare sia dei materiali da fusione sia dei combustibili per forni ed altoforni, quindi andavano costruite sul mare per poter essere dotate dei pontili a cui far attraccare le navi da carico. Lo stabilimento Pirelli, producendo principalmente cavi elettrici sottomarini, ha avuto anch’esso l’esigenza di essere posizionato sulla costa e di poter, nella maggior parte dei casi, caricare i cavi direttamente sulle speciali imbarcazioni. Evidentemente questo tipo di soluzioni è stato facilitato anche dalla disattenzione, allora abbastanza diffusa e radicata, per le questioni ambientali e la difesa del paesaggio oltre che dal convincimento che il destino della zona non potesse che essere industriale.

Figura 11. Stabilimento MICROLAMBDA (Bacoli)

L’effetto dell’insediamento delle fabbriche lungo la linea di costa ha rappresentato uno stravolgimento del territorio e dell’uso che, fino ad allora, ne era stato fatto. Agli inizi del novecento, immensi capannoni ed altissimi muri di recinzione iniziarono a separare fisicamente la costa dall’entroterra, gli agglomerati urbani dal mare. La separazione, peraltro, non divenne solo fisica: dentro quei recinti si organizzava, e si viveva, una vita del tutto diversa da quella vissuta fino a poco tempo prima. Il cambiamento non fu solo relativo alla modificazione profonda dei modi del lavoro ma di conseguenza, anche se più lentamente, nei modi del vivere. La stragrande maggioranza della forza lavoro disponibile viene drenata dalla fabbrica e sottratta alle altre attività che finiscono per assumere un carattere residuale. Com’è ovvio, il lavoro

agricolo e la pesca diventarono la seconda attività dell'operaio ex contadino o ex marinaio. D'altro canto, le fabbriche sulle spiagge contribuiscono al declino anche di altre attività: è il caso del termalismo che aveva alcuni suoi impianti ancora attivi fra Bagnoli e Pozzuoli. Fu l'eruzione del 1538, con la nascita di Monte Nuovo, a distruggere il vecchio impianto, ed in seguito il bradisismo a ridurre progressivamente le potenzialità di questa risorsa naturale del territorio. Ciò che era sopravvissuto però venne poi soffocato dall'inquinamento prodotto dalle grandi fabbriche metallurgiche. Un destino dello stesso tipo hanno avuto la balneazione ed il connesso fitto delle case di villeggiatura. Quando le fabbriche chiusero, lasciarono un territorio spaccato fra fascia costiera ed entroterra, un litorale, per gran parte, occupato da capannoni ed impianti dimessi, un mercato del lavoro nel quale era prevalente la formazione operaia di fabbrica, una cultura imprenditoriale non ancora formata ed un ambiente cementificato per ampia parte e senza criterio anche in forza del fatto che il *posto sicuro e la conseguente tranquillità economica avevano consentito a molti di farsi la casa assai spesso costruendola sul terreno nel quale la famiglia aveva praticato, per anni, l'agricoltura.* Oltre a tutto questo, con la chiusura delle fabbriche viene meno una fonte di reddito. L'esperienza della fabbrica aveva generato nel corso del 1900 una significativa crescita sociale e civile degli strati subalterni della città, ma questa viene perdendosi abbastanza rapidamente, aggravata da due crisi bradisismiche. Nel 1970 e nel 1982-1984, il movimento ascendente del suolo subisce un'impennata che mette a seria prova la tenuta degli edifici e fa temere il rischio di un evento eruttivo. La conseguenza è che, nel 1970, si evacua il *Rione terra*, la storica rocca d'origine greco-romana di Pozzuoli, e la popolazione viene reinsediata in un rione di nuova costruzione, il Toiano, lontano dalla città e dal mare. Nel 1982-1984 tocca al centro antico di Pozzuoli che viene sfoltito per migliaia di residenti anch'essi ricollocati in un città di nuova fondazione, Monterusciello, un agglomerato da trentamila vani lontano qualche chilometro dal centro della città flegrea.

Così, l'intero territorio costiero ad ovest di Napoli ha vissuto, negli ultimi decenni, un notevole accrescimento delle aree urbanizzate e rilevanti modificazioni delle strutture insediative. La crescita degli insediamenti si è verificata con una dimensione tale che il litorale si presenta oggi come un unico insediamento, con ben poche aree salvate dall'urbanizzazione; ulteriore sviluppo si è avuto anche su direttrici nell'immediato entroterra, principalmente lungo le vie di comunicazione del litorale, creando una connessione tra la fascia urbanizzata del litorale ed alcune zone dell'immediato entroterra, con un reticolo pressocchè continuo. La crescita degli insediamenti urbani e lo sviluppo delle attività economiche non poteva non confrontarsi con il deterioramento della qualità dell'ambiente e con l'impoverimento delle risorse naturali del territorio, che infatti non hanno tardato a proporsi con preoccupante intensità. In paesi nei quali il

depauperamento delle risorse ha fatto aguzzare l'ingegno, sono sorte le "fattorie del mare", ossia zone nelle quali si allevano artificialmente alghe, molluschi, crostacei, pesci, con produttività che supera di gran lunga la pesca tradizionale. Eppure, nella zona flegrea, dove pure esisteva una tradizione produttiva indirizzata in tal senso, si è operato in maniera talmente dissennata, soprattutto a livello urbano, da pregiudicare non solo l'attività, ma anche la produttività marina. La qualità del pescato, ed in genere di sostanze alimentari ricavate dal mare, è in continua diminuzione. Ciò, secondo alcuni, dipenderebbe dal fatto che le risorse sono state sfruttate al massimo. Quindi il problema odierno non è tanto quello di elaborare nuove tecniche di utilizzazione, ma di sanare una condizione ambientale che, con l'inquinamento, ha pregiudicato in maniera grave la qualità dell'intero ecosistema marino. Tra le sostanze che le Nazioni Unite hanno definito inquinanti vi sono, ai primi posti, gli scarichi di rifiuti urbani, industriali ed agricoli, nonché gli scarichi deliberati o accidentali di cantieri navali. Nell'area, anche la creazione di impianti di depurazione non ha che parzialmente risolto il problema, a causa sia dell'incompleta realizzazione delle necessarie opere a monte dell'impianto, sia perché le acque trattate ed immesse in mare hanno provocato fenomeni notevoli di eutrofizzazione. I problemi di origine igienico-sanitaria hanno inferto un duro colpo anche alle attività balneari, così radicate nell'area. Le strutture ancora oggi presenti lungo la costa consentono di individuare 5 fondamentali zone, differenziate per connotazione e sviluppo storico. Esse sono La Pietra-Pozzuoli, Arco Felice-Lucrino, Baia-Bacoli, Miseno-Miliscola, Torregaveta-Fusaro. Al loro interno, esse presentano situazioni differenziate dal punto di vista qualitativo. Il tratto, ad esempio che va da Fusaro fino a Licola si presenta in uno stato di degrado e di abbandono che respinge un'organizzazione produttiva rigorosa, per rivolgersi ad un'utilizzazione prevalentemente a carattere familiare e pendolare. Alcune strutture balneari, come una parte di quelle presenti nella zona di Arco Felice-Lucrino, cercano oggi, attraverso una più completa offerta di servizi turistico-ricreativi, di sopperire ad un'immagine non tanto più appetibile della fascia litoranea.

3.3 Inquadramento geologico e pedologico

I Campi Flegrei sono costituiti da un insieme complesso di strutture geologiche, generate da eruzioni relative a più cicli vulcanici. Le rocce più antiche affioranti, ad esempio alla base del Monte di Cuma, sono rappresentate da duomi lavici databili tra i 47.000 e i 37.000 anni fa, stratigraficamente sottoposti alle ben note formazioni dei tufi di Torrefranco e del Piperno-Breccia Museo. Altro deposito antico e connesso probabilmente con un ciclo di maggiore attività

dei campi Flegrei e Procida, è quello della catastrofica eruzione (80 km^3 di materiale emesso) dell'Ignibrite Campana (42.000-24.000 anni fa), i cui depositi si rinvengono in tutta la piana campana fino all'Appennino a quote di 1000 m slm. Tuttavia, poiché i prodotti dell'Ignibrite Campana nei Campi Flegrei si rinvengono solo vicino Napoli, l'ipotesi che la caldera Flegrea si sia formata a seguito della frattura che ha originato l'eruzione dell'Ignibrite non è univocamente accettata. Questa infatti si sarebbe originata in epoca più recente a seguito dell'eruzione del Tufo Giallo Napoletano mentre la zona di emissione dell'Ignibrite Campana avrebbe avuto come epicentro la depressione di Acerra. Circa 11.000 anni fa, dopo un lungo periodo di stasi, l'attività vulcanica riprese con il ciclo dei cosiddetti "tufi gialli". Le formazioni di tufo giallo costituiscono l'ossatura dei rilievi collinari napoletani e flegrei. I suoli dell'area si sono formati a partire da depositi da caduta di ceneri, di flusso piroclastico, oppure depositi vulcanoclastici risedimentati localmente ad opera di acque di scorrimento superficiale e del reticolo idrografico minore. I suoli delle aree collinari flegree sono sottoposti ad una forte erosione idrica favorita dal processo di urbanizzazione incontrollata.

I suoli presentano una costituzione chimica simile a quella delle rocce da cui provengono. Poveri di carbonato di calcio e magnesio, sono invece ricchi di silicio e di composti di sodio e di potassio.

In definitiva, quasi tutti i prodotti vulcanici dell'area si riferiscono all'ultimo periodo dello sviluppo vulcanologico dell'area flegrea e si presentano come materiali incoerenti, grigiastri e quasi sempre cineritico-pomicei; in limitati settori affiorano invece i materiali soggiacenti, rappresentati da tufi più o meno incoerenti, mentre pochissimi sono gli affioramenti lavici. Nelle aree prossime ai laghi Lucrino, Averno e Fusaro i materiali detritici sono rappresentati da depositi alluvionali, che rappresentano i prodotti di interrimento di più vasti bacini lacustri o, come nel caso della piana del Fusaro, anche di antiche zone di impaludamento. Localmente, al bordo settentrionale del Lucrino, vi concorrono materiali caratterizzati da piroclastiti risedimentate, in genere di fine o finissima granulometria. Tutto il perimetro costiero dell'area è infine occupato da fasce di varia estensione di sabbie marine: proprio l'accumulo di queste ultime ha acconsentito alla formazione dei laghi Lucrino e Fusaro, infatti le aree da questi occupate costituivano in origine profonde insenature legate allo sfiancamento di antichi crateri per erosione marina e/o azioni vulcanico tettoniche: solo in seguito, chiuse da un cordone sabbioso, evolsero a bacini lacustri con acque più o meno salmastre *(Corniello & Nicotera, 1985)*.

La cartografia storica ed il confronto con indagini territoriali recenti, hanno permesso di analizzare i cambiamenti dell'uso del suolo avvenuti nell'area flegrea nel corso del XX secolo.

Si è evidenziato dunque, quanto il paesaggio flegreo abbia subito nel corso del secolo scorso un profondo mutamento che ha alterato in maniera definitiva il profilo rurale e naturale che questa zona aveva conservato fino alla fine dell'ottocento. I cambiamenti più imponenti si sono avuti nella seconda metà del secolo favoriti anche dalla mancanza di piani di tutela ambientale e dalle spinte continue dovute alla speculazione edilizia. La popolazione residente supera ormai le 350.000 unità. La pressione antropica raggiunge livelli altissimi proprio in prossimità di ecosistemi più fragili quali ad esempio i laghi: gli abitanti che risiedono attorno al Lago di Miseno sono passati dai 12.000 del 1951 ai 25.000 attuale con densità di oltre 4.000 ab/kmq. Anche la scelta delle localizzazioni degli impianti industriali non fu dettata da criteri di conservazione e sviluppo delle risorse paesaggistiche, dal momento che questi interventi hanno cancellato i crinali vulcanici, alterato le caratteristiche morfologiche della costa, occupato le pianure agricole interne ed esterne, distrutto le tipiche coltivazioni ed aggredito gli ultimi resti del suo popolamento originario. Ciononostante, nell'area flegrea si conservano ancora ambiti di notevole interesse naturalistico, laddove le condizioni orografiche hanno impedito lo sviluppo edilizio e nelle aree demaniali o sottoposte a vincoli di tutela (Astroni, Litorale di Cuma, ecc..). La presenza del Parco Regionale dei Campi Flegrei, istituito nel 1993 e la promozione dei Patti territoriali fra i comuni costieri rappresentano istituzioni estremamente importanti per tentare di bloccare lo scempio definitivo dell'area anche se le azioni fin'ora promosse, poco hanno inciso sulla gestione di un territorio così importante dal punto di vista storico e naturalistico *(Motti et al.)*.

3.4 Inquadramento idrografico e caratteristiche climatiche

Dal punto di vista climatico, i Campi Flegrei si presentano con caratteristiche tipicamente mediterranee, ossia con clima molto mite, con piogge irregolarmente distribuite nel corso dell'anno e spesso con lunghi periodi asciutti, senza forti sbalzi di temperatura e con poche giornate fredde.

Il regime dei brevi corsi d'acqua è in relazione con quello pluviometrico.

Nel passato le acque stagnavano a lungo e formavano acquitrini nelle conche interne e nei terreni circumlacuali. Con l'attuazione di una grande opera di bonifica che si è praticamente conclusa negli ultimi decenni, si può dire che le acque stagnanti siano state completamente eliminate, lasciando un territorio potenzialmente disponibile agli usi più vari, da quello agricolo a quello turistico. Un aspetto interessante dell'idrografia dei Campi Flegrei è dato dalla presenza di acque termali o termo-minerali che hanno contribuito, insieme agli ecosistemi lagunari, all'importanza

dell'ambito. Secondo alcune pubblicazioni *(Rigillo Troncone, 1985)*, risultano presenti nella zona flegrea ben 75 sorgenti che, in base alla loro temperatura, sono classificate in sorgenti fredde (con temperature di 19-20 °C) in numero di 7, 39 sub-termali (dai 21 ai 35 °C), 17 termali (dai 36 ai 48 °C), 12 ipotermali (dai 49 a 68 °C). Tutte le acque di tali sorgenti contengono acido carbonico, carbonati e bicarbonato alcalini. Alcune rivelano notevoli quantità di cloruro di sodio. Oltre alle varie sorgenti, si trovano nelle diverse zone fanghi naturali di composizione sulfureo-ferruginosa. La presenza di sorgenti delle acque minerali è una caratteristica tanto importante quanto trascurata, soprattutto in tempi attuali, quando potrebbe rappresentare un ulteriore incentivo per lo sviluppo dell'area flegrea, unitamente alle lagune costiere che sono tra gli ecosistemi più produttivi.

3.5 Considerazioni geochimiche

Sulla base di osservazioni di carattere geochimico, svolte nell'area flegrea dal 1980 ad oggi, è possibile estrapolare alcuni risultati *(Martini et al., 1989)*:

- ✓ I Campi Flegrei sono da considerare come un sistema vulcanico in stato quiescente, in cui un flusso termico prevalentemente conduttivo è tamponato da acquiferi di varia estensione.
- ✓ Il fenomeno del bradisismo arrestatosi alla fine del 1984 non ha prodotto modifiche persistenti nel sistema di superficie; le variazioni nella composizione delle manifestazioni sono state riassorbite gradualmente e si è ristabilito un quadro chimico ben definito sia per le manifestazioni fumaroliche che per le acque freatiche e superficiali.
- ✓ Il problema dell'inquinamento ambientale ad opera di elementi in tracce mobilizzati dai fenomeni termali è stato ingiustificatamente trascurato nel corso di programmi di sorveglianza; oltre ai tenori non trascurabili di mercurio segnalati in tempi passati, sono state recentemente dosate quantità relativamente importanti di tallio, arsenico ed ancora mercurio.

3.6 Le Lagune Flegree

I laghi Miseno, Fusaro e Lucrino fanno parte del complesso delle lagune costiere flegree; condividono, anche se in diversa misura, le fondamentali caratteristiche fisiografiche e funzionali, quali l'origine geologica, l'esiguità batimetrica della cuvette lacustre, la dinamica in termini qualitativi e quantitativi degli apporti terrestri, le caratteristiche idrografiche

fondamentali rispetto agli scambi con il mare, i meccanismi ed i livelli della produzione biologica ed, in particolare, i recenti e gravi problemi di degrado ambientale e produttivo.
Le lagune flegree hanno in comune con gran parte delle lagune costiere mediterranee di essere sede di antichissime pratiche di sfruttamento delle loro risorse biologiche, ma pochi siti vantano, come le lagune flegree, una ricca documentazione storica, sia in senso fisiologico sia produttivo *(Carrada, 1985; Griggs & Johnson, 1978).*
I laghi costieri campani si sono formati nelle depressioni costiere o in anfiteatri vulcanici erosi dagli agenti esogeni e sbarrati da cordoni dunosi. Essi, sebbene di piccola estensione, hanno sempre avuto un ruolo antropizzante nel contesto dei Campi Flegrei. Lungo le coste di tali lagune, si è stabilita la maggioranza della popolazione dell'area Flegrea.
I laghi attualmente presenti nella zona sono in numero inferiore a quelli esistenti fino al secolo scorso: alcuni di essi sono scomparsi o sono stati modificati a causa di eventi naturali, come ad esempio il lago Lucrino, ridimensionato dall'eruzione del Monte Nuovo; altri sono stati eliminati dall'uomo nell'intento di risanare vaste aree malsane, come ad esempio il lago di Agnano. I bacini presenti fin verso la metà dell'800, nella zona indicata convenzionalmente come flegrea e comprendente i territori comunali di Pozzuoli, Bacoli e Monte di Procida, erano i laghi di Agnano, Lucrino, Averno, Mare Morto, Fusaro. Impropriamente, o in maniera assai generica, essi sono definiti quasi sempre laghi: così li riporta la cartografia antica, così l'attuale.
Sono generalmente sorti come effetto delle passate vicende telluriche, di emersione delle terre nelle cui conche o depressioni il mare, ritraendosi, è rimasto parzialmente imprigionato, nonché per l'azione di sbarramento del moto ondoso che ha portato alla creazione, nelle zone pianeggianti, di cordoni dunosi. Eppure l'uomo ne ha modificato l'estensione e consolidato le sponde, li ha messi in comunicazione con il mare con una o più foci, li ha utilizzati per la macerazione del lino e della canapa, per l'allevamento di mitili, di ostriche o pesci, come attracco riparato, quasi sempre riuscendo a coniugare, per il passato, la vocazione con la destinazione funzionale, affidando loro un ruolo ben preciso nel contesto socio-produttivo generale dell'area in esame.
Il Lucrino, il Fusaro, il Mare Morto sono formazioni lagunari derivate da accumuli di acqua salmastra, in collegamento con il mare. Ciò comporta una estrema variabilità delle caratteristiche fondamentali, ad esempio la velocità d'innalzamento del livello del mare. Perciò gli organismi che vivono in esse devono avere ampi limiti di tolleranza; riescono in tali condizioni a sopravvivere poche specie, ma estremamente ricche di individui. Essi risultano quindi, indubbiamente più produttivi del mare e dei laghi propriamente detti in quanto il mescolamento tra acqua dolce, meno densa, e quella salta, più densa, trattiene le sostanze nutritive e le ricicla

all’interno della laguna medesima.
È sembrato interessante, per questa ricerca, approfondire l’evoluzione del Lucrino, del Fusaro, e del Miseno per l’importanza che essi presentano in diversi ambiti.
L’esistenza di bacini idrici ecologicamente equilibrati rappresenta una considerevole fonte di ricchezza per l’intera collettività, i cui benefici di norma, non sono valutati e compresi appieno. Infatti, le diverse possibilità di fruizione non sono solo di tipo produttivo, ma anche sociali ed economiche. È stata fatta un’analisi *(Spagnolo, 1985)* riferita al lago Fusaro, considerando le tradizioni, abitudini di pesca, lo stato del bacino per valutazioni economiche di eventuali interventi volti alla valorizzazione economica e produttiva. Le attività considerate, infatti, variano dalla semplice attività di pesca, all’allevamento di branzini ed anguille in intensivo, all’allevamento di cefali in semintensivo, alla creazione di parchi di mitili e vongole, al prelievo dell’esca a fini commerciali. L’ipotesi configurata, ricalca parzialmente il modello gestionale operativo fino al 1973, quando per motivi esogeni, in parte dovuti allo stato di degrado ambientale, furono sospese tutte le attività produttive tranne la pesca, che pure fu considerevolmente limitata. *(Spagnolo, 1985)*

3.6.1 Il Lago Lucrino

Il lago Lucrino, situato lungo la costa della baia di Pozzuoli, attualmente ha una superficie pari a 6,8 ha, con un perimetro di 1250 m e una larghezza media di 120 m. Originariamente, occupava una vasta area racchiusa dal monte Gauro, dalla punta Caruso e dalle colline meridionali dell’Averno, con il quale era in comunicazione. Il moto ondoso, nel corso del tempo, aveva portato alla formazione di un cordone sabbioso che sbarrò l’insenatura trasformandola in lago. Tale cordone naturale subì varie trasformazioni che servirono ad accentuarne la funzione di diga fin quando, tra il 48 e il 44 a.C., Agrippa non ebbe l’incarico dall’Imperatore Ottaviano di costruire, nel Golfo di Pozzuoli, un porto militare per grandi navi, ampliando i canali che riunivano da una parte il Lucrino con l’Averno e dall’altra questo con il mare. La fortuna logistica del *Portus Julius*, favorita anche dall’ampia via sotterranea che lo metteva rapidamente in comunicazione con Cuma, era assicurata. Il Lucrino risultò essere poco profondo per l’uso delle grandi navi e quindi venne utilizzato come sito di pescicoltura già fiorente fin dal I sec. a. C. grazie, soprattutto, all’attività imprenditoriale di un certo *Sergius Orata*. Nel 37 a.C. una grande tempesta colpì la baia e provocò notevoli danni alle installazioni portuali. In seguito, il Lucrino fu gradualmente abbandonato come porto e come sito di pescicoltura (che fu ripresa solo

nel 545 d.C.). Nei secoli seguenti, per effetto del bradisismo discendente, il cordone litorale scomparve. Ciò fino al 1538 d.C., quando con l'eruzione di Monte Nuovo furono ridimensionati i contorni del lago, originariamente di 2 miglia quadrate, per effetto dei depositi di materiale piroclastico che, nelle parti delle sponde orientali ed occidentali, meno profonde, limitarono lo specchio d'acqua, fino a ridurlo alla sola parte centrale, quella tuttora esistente.

Attualmente il lago è collegato con il mare attraverso una piccola foce, nella quale confluisce anche il minuscolo canale che mantiene in contatto l'Averno con il mare. La natura vulcanica del comprensorio fa sentire spesso i suoi effetti anche attorno al Lucrino. Nell'agosto 1922, infatti, sulla sponda est del lago si manifestarono delle fumarole da cui fuoriuscì vapore acqueo misto ad idrogeno solforato: in pochi giorni morirono tutti i pesci presenti nello specchio lacustre. Morie di pesci si sono avute in seguito, in diverse altre occasioni, ma a causarle è stata la scarsezza di ossigeno tipica dei periodi estivi in una laguna assai poco profonda (*Vitale et al.; Valentino & Stanzione, 2001; La Provincia di Napoli, 1992; Martini et al., 1991; Celico et al., 1992; Cortecci et al., 1978; Soto-Jimenez et al., 2003*) . Su di esso affacciano diversi ristoranti, che ovviamente hanno il divieto assoluto di scaricarvi i reflui. Eppure le acque del lago, anche solo visivamente, appaiono inquinate da scarichi antropici e rifiuti solidi, i sedimenti campionati sono apparsi melmosi e maleodoranti.

Dalle interviste ai custodi del lago si è avuta la conferma però che tale bacino è molto ricco, sebbene le piccole dimensioni e il grado di inquinamento, di varie specie di pesci anche di grosse dimensioni che entrano dallo sbocco sul mare (per es. spigole, orate, cefali, molluschi, polpi e crostacei).

Il Lucrino, al pari all'Averno e di tutti gli altri specchi d'acqua collegati con il mare, appartiene al demanio marittimo: lo prescrive in maniera inoppugnabile il codice della navigazione. Nonostante questo, i due laghi sono delle proprietà private e, come tali, abusivamente sfruttati. Il lago Lucrino è stato oggetto di cronaca proprio in questo periodo perché un privato lo ha venduto ad un altro privato: il lago costa 845 mila euro e finora nessun ente pubblico ha esercitato il diritto di prelazione previsto dalla normativa in materia ambientale. L'unica certezza è un atto notarile firmato il 27 luglio 2005 e un patto, ormai scritto, tra la titolare del bacino, la sig.ra Clotilde Schiano e la società immobiliare Elgea di Pozzuoli. Sullo specchio di acqua c'è un vincolo ambientale, quello della legge 1089 del 1939: non si può dunque stravolgere il paesaggio nè violare la costa. Ma la normativa prevede anche che, se entro il 27 settembre 2005 (sessanta giorni dall'atto di vendita) il Ministero dell'Ambiente, la Sovrintendenza, o anche la Provincia non deciderà di acquistare il lago, il Lucrino resterà proprietà privata. Una sola occasione hanno gli Enti Pubblici per restituire lo specchio d'acqua al territorio, ma per mancanza di fondi

nessuno ha colto l'opportunità. Ciò che fa pensare ancor di più è che la cifra non è tanto ingente: serve per lo più a sponsorizzare una manciata di manifestazioni con ballerine e comici.
Stessa, o comunque molto simile, storia è stata letta anche per il lago Averno, anche se in quel caso la Regione si impegno anche a trovare i fondi una volta che il lago fu messo in vendita. I fondi furono anche trovati, ma la burocrazia intralciò le trattative e oggi l'Averno non è un bene comune (*Quotidiano Il Mattino del 6/9/2005*).

3.6.2 Il lago Fusaro

Il Fusaro è una laguna costiera situata a circa 10 miglia dal Golfo di Napoli (figura 12) *(Carrada et al., 1991).* L'origine del lago sembra derivare da una vasta formazione geologica di vulcanesimo secondario, di tipo solfatarico, in origine di forma circolare e di diamentro maggiore di quello attuale, ridotto poi alla presente forma irregolare trapezioidale o semicircolare, da una grossa duna, o barra marina, che attualmente divide il lago dal mare, conosciuta con il nome di "Pineta di Enea" *(Sarno et al., 1993).*
La lunghezza e la larghezza massima sono rispettivamente 1700 m e 800 m; la profondità massima è 6 m con una profondità media di 3 m. Il volume della massa d'acqua è 3×10^6 m^3 e l'area di captazione di 8 Km^2. Recentemente la morfometria del bacino ha subito sostanziali cambiamenti a causa di frequenti attività di dragaggio lungo la costa occidentale, per lo sfruttamento della sabbia di fondo del margine sommerso dello sbarramento del litorale che separa la laguna dal mare.

Figura 12. la barra (duna) che separa il lago Fusaro dal mare

Il Fusaro è collegato al mare attraverso tre canali artificiali scavati attraverso la barriera di sabbia, che delimita la zona occidentale della laguna *(Carrada et al., 1991).* Le tre foci artificiali sono distribuite ad intervalli regolari e procedendo da Sud a Nord sono identificate con il nome di Foce Vecchia o Romana, Foce di Mezza Chiaia o Centrale e Foce Nuova o Borbonica.

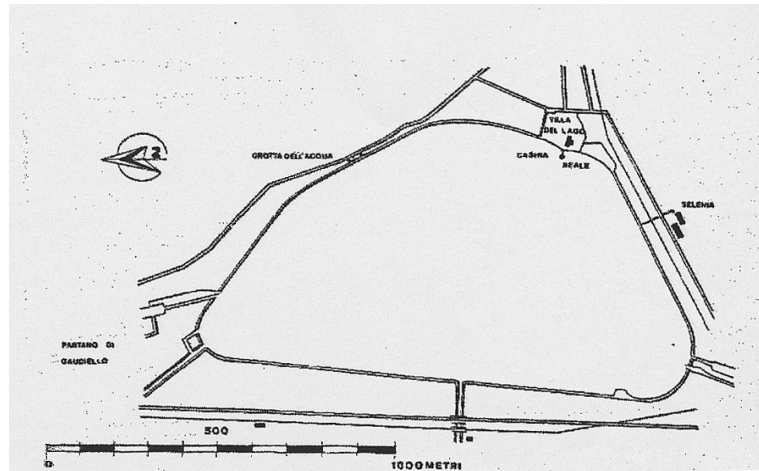



Figura 13. Il lago Fusaro ***(Carrada et al., 1991)***

La prima, localizzata nelle vicinanze di Torregaveta, in realtà è stata edificata ai tempi della civiltà greca di occidente ed, in seguito, perfezionata dai romani; presenta una profondità effettiva di pochi cm, a causa dell'insabbiamento a cui è andata incontro, peraltro, è difficilmente ipotizzabile che possa essere utile ad un ricambio effettivo delle acque nel lago. All'estremo nord del lago, si apre la Foce Nuova, messa in opera nel 1759 dai Borbone per vivificare il lago e fornire un nuovo impulso agli allevamenti di ostriche; attualmente il canale è insabbiato e la foce è completamente inattiva, sebbene le condizioni del canale e delle opere alla bocca siano ottime. Al centro del lago si apre la Foce di Mezza Chiaia, che è costituita da un Canale, che attraversa la zona mediana, denominato "ex Tenuta Reale"; è l'unica foce tuttora funzionante, anche se le sponde costruite in cassoni di calcestruzzo stanno rapidamente collassando. Così, lo scambio tra la laguna e il Mar Tirreno è generalmente basso a causa degli effetti combinati dei canali stretti e poco profondi con una ridotta escursione di marea (intervallo di marea = 30 cm). Gli scambi giornalieri sono circa 1/840 dell'intera massa d'acqua, ma questo dipende anche dallo stato di manutenzione dei canali che tendono ad occludersi con il silt *(Sarno et al., 1993).* Come conseguenza dell'estensione limitata dell'area di captazione, gli apporti naturali di acqua dolce sono quantitativamente trascurabili se paragonati con i più forti scambi di acqua con il mare. Tutto ciò, con l'alto tasso di evaporazione soprattutto in estate, spiega gli alti e ragionevolmente costanti valori di salinità che oscillano tra 36 e 38‰ *(Carrada et al., 1991).* I valori superficiali di salinità sono spesso leggermente più bassi rispetto a quelli delle acque di fondo. L'escursione giornaliera generalmente non supera i 3°C. Come accade generalmente nelle acque poco profonde, il vento può interrompere gradienti verticali (di salinità), che possono essere ripristinati quando il tempo è calmo. Un contributo idrico importante è fornito al lago dai numerosi scarichi di acque reflue sia domestiche che industriali: convogliano nel bacino le acque di scarico degli abitanti di Torregaveta e Cappella e, in passato, quelle dell'industria Selenia (al momento tale scarico non è attivo). Nel corso dell'anno la temperatura superficiale dell'acqua

varia tra 6 e 30 °C e ciò è dovuto principalmente alla temperatura dell'aria più che all'influenza del mare. Le concentrazioni di nutrienti in questa laguna sono sempre più alte che nelle acque esterne, ma negli anni recenti il grosso carico di acque di scarico ha aumentato notevolmente le condizioni eutrofiche *(Carrada e al., 1991)*. Le condizioni anossiche, generalmente ristrette agli strati di fondo nel periodo estivo negli anni passati, recentemente sono state registrate più frequentemente forse a causa dell'aumentato carico antropogenico *(Carrada e al., 1991).*
In questo senso, il Fusaro è marcatamente differente, in termini idrografici ed ecologici, dalla maggior parte delle altre lagune Tirreniche i cui regimi idrografici sono molto variabili *(Carrada et al., 1991).* Da un punto di vista funzionale, il Fusaro mostra strette affinità con le lagune della regione Pontina, che sebbene caratterizzate da un notevole intervallo di variabilità di salinità e temperatura, queste lagune condividono con il Fusaro il piccolo intervallo di marea e i poveri scambi con il mare, che evitano la massiccia intrusione di acqua di mare. Un importante ruolo è giocato dal regime idrodinamico che può influenzare le popolazioni fitoplanctoniche *(Sarno et al., 1993).*

Figura 14. Il Lago Fusaro visto dal Monte di Cuma

Denominato in passato Palude Acherusia, il lago Fusaro ha avuto periodi di alterna fortuna: da bacino per la macerazione della canapa e del lino (da qui il nome Fusaria) nel periodo angioino a riserva reale per l'allevamento di mitili, in età borbonica. Infatti nel 1764, il re Ferdinando IV di Borbone creò in esso un vivaio di mitili e, successivamente di ostriche, inserendo il lago Fusaro in una vasta area destinata a riserva di caccia reale. Al Vanvitelli fu affidato per l'occasione l'insieme dei lavori di valorizzazione del lago, con la costruzione dei fabbricati per la pesca ed un Casino Reale. Bonificata tutta la zona, compreso il laghetto denominato "acque morte", il Fusaro continuò ad essere l'ideale vivaio della ostriche fino a quando, in tempi recenti, il crescente inquinamento causato dallo sversamento di scarichi industriali e domestici nelle sue acque, non ne pregiudicò la vocazione originaria.
L'evoluzione delle condizioni ecologiche del Fusaro sono ben documentate in termini storici. Dal tempo dei Romani in cui la laguna era stata una zona di prospero allevamento di bivalvi, come riportato da Plinio ed altri storici romani, all'apertura della prima connessione della laguna con il mare, il canale a sud, che risale a questi periodi. Non c'è nessuna informazione disponibile relativa al Medioevo e Rinascimento, ma il Fusaro molto probabilmente seguì lo stesso destino

di abbandono della regione circostante. È all'inizio del XVIII secolo che importanti lavori di recupero sono stati intrapresi, per garantire condizioni migliori per l'allevamento di pesci e bivalvi. Da questo momento in poi le attività produttive del Fusaro si sono sviluppate tanto da raggiungere fama nazionale in termini di uscite economiche e innovazioni tecnologiche. Nel 1973, come conseguenza di un'epidemia di colera nell'area napoletana, tutte le attività di produzione furono proibite e iniziò un periodo di degradazione ambientale della laguna e del territorio circostante. Un incremento della portata di acque di scarico a causa di un'urbanizzazione non ben pianificata del territorio circostante e l'abbandono della manutenzione dei canali di congiunzione con il mare ha portato ad un'eutrofia sempre crescente del bacino. Tutto ciò ha portato ad una prolungata crisi anossica che, su scala variabile, è un fenomeno naturale, in estate, nella maggior parte delle lagune Mediterranee. I tre canali furono totalmente o parzialmente occlusi dall'inizio del 1980, solo nell'estate dell'88 sono stati ripristinati. Negli ultimi venti anni, i pescatori locali hanno continuato a prendere, illegalmente, i bivalvi ma non è stato riportato nessun evento di intossicazione *(Carrada et al., 1991).*

Figura 15. Il Lago Fusaro visto da Monte di Procida

3.6.3 Il Lago Miseno

Miseno, che era già stato in età greca il principale porto di Cuma, fu utilizzato da Agrippa che apportò alcune modifiche al disegno naturale. Le deficienze del porto di Lucrino, capace di ospitare, per la sua scarsa profondità, solo navi leggere e sfruttato contemporaneamente anche per la mitilicoltura, nonché oggetto di continui insabbiamenti nel punto di raccordo con l'Averno, decisero la fortuna di un porto che doveva indurre lo sviluppo delle attuali zone di bacoli e Monte di Procida. Il bacino naturale del Miseno era formato da due bacini: uno esterno in comunicazione con il mare e l'altro interno rappresentato dal lago, in comunicazione con il bacino esterno grazie ad un canale sovrastato da un ponte girevole, in legno. Dopo la caduta dell'Impero d'Occidente, la funzione logistica e l'importanza della sua flotta si ridussero; in

seguito, dopo essere stata sede vescovile, nel XIII sec., il suo porto, già in gran parte demolito ed interrato dai Longobardi, subì la chiusura del canale di sbocco tra Maremorto e Case Vecchie. La zona, divenuta ormai malarica, scoraggiava ogni forma di insediamento, fino al 1642, quando il Marchese Mascaro, avuta la zona in enfiteusi, si rese promotore della bonifica del Maremorto. I Borboni completarono l'opera di bonifica e restituirono al porto la sua antica funzione di approdo militare fino all'avvento del Regno di Italia. In quel periodo furono aperte anche due foci al Lago Miseno per rinnovare le sue acque. Nel contempo si favoriva la diffusione delle colture su sempre nuove terre e cominciava una lenta opera di valorizzazione della zona che, spontaneamente, fu oggetto, fino ai giorni nostri, di nuovi insediamenti umani *(Rigillo Troncone, 1985).*

Cap. 4 Scopo del lavoro

Le zone costiere e le loro risorse naturali (marine e terrestri) svolgono un ruolo strategico sia dal punto di vista ambientale sia socio-economico, pertanto le lagune costiere diventano importanti per la produzione alimentare (grazie alle risorse della pesca e dell'acquacoltura) nonché per la tutela della biodiversità. Numerose funzioni indirette sono inoltre connesse alla creazione di posti di lavoro, alla crescita economica ed alla qualità della vita. Tali zone, tuttavia, sono sempre più contese da diversi utilizzatori e risentono di problemi politico-istituzionali che possono determinarne un degrado progressivo e, talvolta, irreversibile.

Le attività agricole, industriali e la crescente urbanizzazione, ad esempio, hanno contaminato gli ambienti lagunari, in particolare quelli con scarso ricambio naturale di acqua, causando, tra l'altro, un inquinamento da metalli pesanti dovuto a scarichi diretti nelle acque o, anche, alla deposizione atmosferica di emissioni industriali.

Lo scopo di questo lavoro è quello di valutare la contaminazione da "metalli pesanti" di due lagune flegree: il lago Fusaro ed il lago Lucrino.

Gli obiettivi principali della tesi possono essere così riassunti:

- Inquadrare dal punto di vista geografico, storico, geologico ed idrografico le lagune oggetto di studio.
- Effettuare un'analisi sufficientemente approfondita della letteratura scientifica sul tema dei "criteri di qualità dei sedimenti", affrontando in questo modo la vasta problematica della diffusione, trasporto e destino finale dei contaminanti nell'ambiente.
- Verificare, relativamente al suddetto problema, l'applicazione della procedura analitica di estrazione sequenziale, metodologicamente complessa ed in tempi recenti riconsiderata per la sua efficacia nell'acquisizione di dati ad alto contenuto di informazione.
- Valutare le cinetiche di rilascio dei contaminanti mediante alcuni test di lisciviazione.

Infine, il lavoro si propone anche di valutare la possibilità di uso di residui di lavorazioni industriali ("fanghi rossi" derivanti dall'estrazione dell'allumina dalla bauxite) per ridurre la mobilità degli elementi tossici eventualmente presenti nel sedimento. Questo sia in funzione di un uso diretto sul sedimento sia di un eventuale dragaggio e successivo smaltimento.

Il problema studiato è, come già detto, la valutazione dei livelli di contaminazione dei sedimenti e l'individuazione dei relativi "criteri di qualità".

E' noto che i sedimenti (siano essi marini o lacustri) possono essere considerati come il probabile luogo finale di accumulo dei contaminanti introdotti nell'ambiente ed in tal senso, soprattutto in presenza di regimi di sedimentazione costanti o comunque verificabili, possono fornire un dato "integrato", nello spazio e nel tempo, sulla storia della contaminazione in un determinato ecosistema.

D'altra parte le loro interazioni con l'ecosistema sono molto complesse. Di qui la necessità di sviluppare approcci adeguati per la valutazione del livello di contaminazione e del rischio ad esso associato.

I "metalli pesanti", o meglio gli elementi in traccia di interesse ambientale e tossicologico (quali ad esempio piombo, cromo, rame ecc.), costituiscono una classe di contaminanti sempre considerata nella valutazione della contaminazione ambientale. La tossicità dei metalli, la loro mobilità ambientale e la capacità di essere bioaccumulati dipendono però strettamente dalla forma chimica sotto la quale essi si trovano. La conoscenza della sola concentrazione totale dei metalli fornisce scarse informazioni in tal senso.

Nel caso di suoli e sedimenti, in particolare, è importante quindi conoscere non solo la concentrazione totale dei metalli contenuti in queste matrici ma anche, e soprattutto, come questi sono legati alle diverse "frazioni" del campione. A tale scopo sono state sviluppate negli ultimi anni numerose procedure di estrazione sequenziale che, basandosi sull'applicazione successiva di estraenti di forza differente, permettono di valutare la quantità di metallo presente in varie "frazioni" del campione. Tali procedure di estrazione sono caratterizzate da un diverso numero di "step" di estrazione, da diversi tipi di estraenti e tempi di estrazione.
L'uso di questo approccio analitico permette di ottenere dati utili per la formulazione di modelli predittivi di rischio che presuppone una conoscenza dei processi geochimici e biologici, coinvolti nel bioaccumulo dei metalli in traccia e nella manifestazione dei loro effetti tossici.

La procedura di estrazione sequenziale scelta è quella "BCR", in tre step, perché è l'unica sufficientemente standardizzata e per la quale è disponibile un Materiale di Riferimento Certificato; sono determinate anche la concentrazione della fase residuale e la concentrazione totale. Le prestazioni analitiche di laboratorio sono state valutate con l'uso del materiale di riferimento CRM 601 sedimento lacustre, certificato per la concentrazione di Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn negli step A, B, C.
Per lo studio della mobilità di alcuni elementi nei sedimenti lagunari si propongono anche test di lisciviazione utilizzando soluzioni a differente capacità complessate e specificità.
L'utilizzo di soluzioni estraenti non specifiche nei test di lisciviazione conduce ad un approccio

di tipo cinetico, poiché la misura degli elementi in traccia estratti all'equilibrio non può essere direttamente relazionata al loro frazionamento.

Il confronto tra le informazioni ottenute mediante test di lisciviazione basati sull'approccio cinetico con i risultati ottenuti dalle estrazioni sequenziali, permette di stabilire se tale approccio cinetico, relativamente semplice e rapido rispetto alle estrazioni sequenziali, sia un procedimento in grado di fornire un adeguato livello di informazioni riguardo la mobilità e la biodisponibilità degli elementi nella matrice studiata.

Infine, il lavoro si propone anche di individuare le possibili modalità di reimpiego dei sedimenti lagunari contaminati, relativamente a di tecniche di fitodepurazione e fitostabilizzazione.

Cap. 5 Materiali e metodi

5.1 Campionamento e pretrattamento dei campioni

I campioni analizzati sono sedimenti dei laghi Fusaro e Lucrino. Sono stati raccolti con una benna Peterson, ripetendo il prelievo più volte per ogni stazione e provvedendo, poi, a rimescolare i materiali in modo da ottenere un campione rappresentativo. Per il trasporto sono state utilizzate bottiglie in plastica, riempite fino all'orlo per limitare processi ossidativi e conservate a 4° C.
Tutti i sedimenti raccolti, eccetto un campione di sedimento del lago Lucrino che è stato conservato umido (congelato e poi conservato a 4 °C), sono stati sottoposti ad essiccamento all'aria, filtrati con setacci di 2 mm di diametro, ed infine, essiccati in stufa a 40° C fino al raggiungimento del peso costante. Per avere una maggiore omogeneità ed aumentare la superficie di contatto, prima delle analisi, tutti i campioni sono stati macinati in un mulino centrifugo a sfere mod. S100 della RETSCH impostato ad una velocità di 500 rpm per 30 minuti.

- **Sedimenti del Lago Fusaro:**

I campioni utilizzati per il primo set di analisi sono stati forniti dalla Biolink s.r.l., in collaborazione con il Prof. L. Ferrara del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II". Sono stati prelevati nel Febbraio 2000; le coordinate sono riportate in figura 16.
Altri campioni di sedimento sono stati prelevati nel luglio 2005, in un'unica zona in prossimità della riva, in corrispondenza degli allevamenti di mitili. Sono stati prelevati, dallo strato superficiale (5 cm), circa 20 kg di sedimento e conservati a 4 °C, per gli esperimenti di fitodepurazione e fitostabilizzazione.

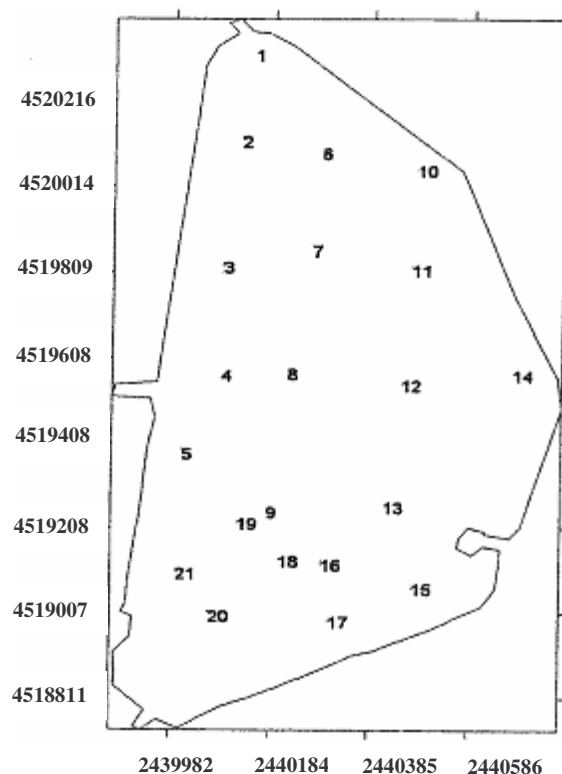



Figura 16: Griglia di campionamento del lago Fusaro

I punti di campionamento sono stati scelti in funzione della morfologia del lago (es. sbocco a mare, correnti termali) e delle infrastrutture che vi insistono (es. ristoranti) considerando delle direttrici passanti per il centro del lago. Come specificato in tabella 16, la posizione dei punti in cui sono stati prelevati sedimenti ed acque è stata presa con un GPS.

Tabella 16. Punti di campionamento dei sedimenti del lago Lucrino

Sedimento	Posizione (GPS)				Caratteristiche
	Zone	Easting	Northing	Alt (m)	
L1	33T	422700	4520246	9.0	Presenza di macchia opaca
L2	33T	422628	4520280	4.0	Ristorante Ninfea
L3	33T	422468	4520276	8.0	In prossimità di un canneto (1° insenatura)
L4	33T	422307	4520196	6.0	In prossimità di un canneto (2° insenatura)
L5	33T	422212	4520138	6.0	In vicinanza delle correnti termali
L6	33T	422371	4520134	6.0	Ristorante Play Off
L7	33T	422403	4520178	7.0	Centro lago
L8	33T	422501	4520214	6.0	Centro lago (in corrispondenza di foce)
L9	33T	422645	4520233	7.0	In prossimità dello sbocco a mare

Tabella 17. Punti di campionamento dell'acqua del lago Lucrino

Numero campione	T °C	pH	Eh mS
$L1_{acqua}$	28,5	7,52	45
$L5_{acqua}$	29	7,42	60
$L7_{acqua}$	28,8	7,72	60
$L9_{acqua}$	29,3	7,64	61

5.2 Determinazioni analitiche

Per tutti gli esperimenti sono state fatte più ripetizioni (da tre a cinque) per valutare la significatività dei dati; i risultati riportati nel capitolo 6 sono la media delle ripetizioni effettuate.

5.2.1 Proprietà fisiche e chimico-fisiche

Il **pH** è stato determinato in H_2O *(Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000).*

Le **frazioni granulometriche** dei sedimenti del lago Fusaro sono state determinate per setacciatura ad umido e sedimentazione (metodo della pipetta di Andreasen) dopo dispersione con ultrasuoni (20 kHz, 75W, per 15 minuti) *(Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000).*
La tessitura è stata definita in base alla classificazione dei suoli secondo l'International Soil Science Society.
Per i sedimenti del lago Lucrino, le frazioni granulometriche sono, comunque, determinate per setacciatura ad umido e sedimentazione ma con l'impigo di un sedigrafo. La classificazione tessiturale è stata fatta secondo USDA (United States Department of Agricolture) (*U.S.D.A. Soil Taxonomy, 1999).*

Il **contenuto totale di carbonati**
Il carbonato che più comunemente si individua nei suoli e nei sedimenti è la calcite, fase stabile, romboedrica, del $CaCO_3$. I siti cationici della struttura romboedrica possono essere occupati oltre che dal Ca, anche da altri cationi bivalenti, da Mg in particolare e, subordinatamente da Fe e Mn. La presenza di carbonati è associata generalmente a suoli e sedimenti neutri o alcalini, con un pH compreso tra 7.5 e 8.5, come nel caso dei sedimenti dei lago indagati.

Il contenuto totale del carbonato è determinato, di solito, per solubilizzazione acida, misurando la quantità di H^+ consumata o la produzione di Ca^{2+} (o Mg^{2+}) o CO_2 secondo l'equilibrio: $CaCO_3 + 2 H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$

Il metodo utilizzato sia per i sedimenti del lago Fusaro sia del lago Lucrino impiega un calcimetro volumetrico (calcimetro di Dietrich-Fruehling): i carbonati presenti sono trattati con eccesso acido e la CO_2 è misurata volumetricamente *(Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000).* Il contenuto di "calcare totale" è espresso in g/Kg mediante: $\mathbf{C = (V_0*0.0044655*1000)/m}$ dove:

C = contenuto di carbonato in g/kg;
m = massa del campione in g;
$\mathbf{V_0}$ = volume della CO_2 sviluppatasi, corretto a 0° e alla pressione atmosferica di 101.325 kPa, espresso in mL ed è calcolato: $V_0 = (V_t*[P_t-\varphi]*273)/(760*[273+t])$
dove:
V_t = volume della CO_2 svolta alla temperatura e alla pressione atmosferica alle quali è stata eseguita l'analisi, espresso in mL;
P_t = pressione atmosferica espressa in mm di Hg;
t = temperatura espressa in C°;
φ = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura t, espressa in mm di Hg.

Il **contenuto di carbonio organico**, per i sedimenti del lago Fusaro, è stato determinato secondo il metodo Walkley and Black *(Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000).*

Tale metodo prevede che il quantitativo di campione da sottoporre ad analisi è scelto in funzione del contenuto in sostanza organica (secondo la procedura si devono utilizzare circa 1-2 g di campione, nel caso di sedimenti ricchi di sostanza organica si consiglia di utilizzare circa 0.250 g di campione).

La sostanza organica viene ossidata con potassio bicromato (10 mL esatti, aggiunti con una buretta di precisione) in presenza di acido solforico concentrato (circa 20 mL per creare un ambiente acido; la reazione svilupperà calore), alla temperatura che si raggiunge in conseguenza della brusca diluizione con acido solforico. La reazione viene interrotta introducendo 200 ml di acqua dopo un tempo stabilito di 30 minuti.

La quantità di potassio bicromato che non ha reagito viene titolata con una soluzione di solfato ferroso 0.5 N, usando la ferroina come indicatore.

Possono presentarsi diverse interferenze dovute agli ossidi superiori di manganese, composti ferrosi e cloruri. I primi sono trascurabili, i secondi si ossidano all'aria e l'interferenza dei cloruri si elimina, se essi sono inferiori a 2 g/kg, con l'aggiunta di qualche cristallo d'argento solfato.

Le reazione di ossidazione del carbonio organico non è quantitativa: quindi deve essere utilizzato un opportuno fattore di correzione che tiene conto, con buona approssimazione dell'efficienza media di ossidazione del bicromato nei confronti della sostanza organica presente. Questa non è

la stessa per tutti i composti organici, quindi in conseguenza della diversa composizione della sostanza organica dovrebbero essere utilizzati specifici fattori di correzione.

Il contenuto in carbonio organico espresso in g/kg è dato da: $\mathbf{C = 38.961^* (B-B_1)/(B^*m)}$ dove

C = contenuto di carbonio organico, espresso in g/kg;
B = volume, espresso in ml, di soluzione di ferro ammonio solfato consumata per la prova in bianco;
$\mathbf{B_1}$ = volume, espresso in ml, di soluzione di ferro ammonio solfato consumata per titolare il campione;
m = massa espressa in grammi.

Per valutare la quantità di sostanza organica dal carbonio organico si applica il fattore di correzione:

sostanza organica = 1.724 * C

Il contenuto di carbonio organico nel suolo è in stretta correlazione con quello della sostanza organica, anche se la composizione di quest'ultima presenta un elevato grado di variabilità. La sostanza organica, soprattutto mediante le sue componenti umiche, contribuisce in maniera sostanziale a determinare la capacità di scambio cationico e la capacità tampone del suolo e dei sedimenti nei confronti dei cambiamenti di pH. Inoltre essa costituisce non solo la principale riserva di nutrienti come l'azoto, fosforo e zolfo, ma ad opera delle sue capacità chelanti, contribuisce anche a mantenere in forma assimilabile alcuni metalli, come il ferro, e, per via indiretta, anioni che altrimenti sarebbero fissati al suolo, come i fosfati.

La valutazione della sostanza organica viene effettuata dall'analisi del contenuto di carbonio organico; la variabilità della sostanza organica, tuttavia, è notevole dato che in essa sono presenti, in proporzioni diverse, sostanze umificate e sostanze non unificate a vario grado di trasformazione: spoglie di animali, residui vegetali e biomasse viventi. Tutto ciò rende molto difficile trovare un fattore di conversione universale del carbonio organico in sostanza organica.

Esistono differenti metodologie per la determinazione del carbonio organico, e in tutti i casi, quest'ultimo viene ossidato ad anidride carbonica con un'ossidazione per via secca o umida.

Per i sedimenti del lago Lucrino è stato utilizzato un metodo basato sull'impiego di un analizzatore elementare CNS; il metodo originale si basa sulla completa ed istantanea ossidazione del campione per "flash combustion" con conseguente conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti gassosi. *(Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000).*

5.2.2 Proprietà mineralogiche

Sono state effettuate le seguenti dissoluzioni selettive: *estrazioni in ammonio ossalato acido* a pH 3 (Schwertmann, 1964) per la determinazione di ferro, alluminio e silicio; *estrazioni in sodio-ditionito-citrato* (Holmgren, 1976) ed *estrazioni in sodio pirofosfato* per il contenuto di ferro e alluminio *(Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, 2000).*

5.2.3 Procedure per la determinazione del contenuto totale degli elementi in traccia

Per determinare la concentrazione totale di metallo sono state provate diverse procedure di mineralizzazione del sedimento.

Mineralizzazione A.

Sono stati accuratamente pesati circa 0.5 g di campione al quale sono stati aggiunti successivamente ed in piccole aliquote:

- 5 ml di HNO_3 al 69%
- 2 ml di HF al 40%
- 1 ml di $HClO_4$ al 70%

I campioni sono stati poi posti in forno a microonde utilizzando il seguente programma:

	POTENZA	TEMPO (min.)
STEP 1	30%	10
STEP 2	100%	10
STEP 3	40%	10
STEP 4	ventilazione	10

Una volta fredde, le soluzioni sono travasate in crogioli di teflon e messe su piastra a 220 °C. Ad esse sono stati aggiunti successivamente ed in piccole aliquote

- 0,5 ml di $HClO_4$
- 2 ml HNO_3

e portati quasi a secco; i residui sono recuperati con altri 2 ml HNO_3 ed H_2O milliQ e portati a volume in matracci da 50 ml. Infine le soluzioni sono poi conservate in provette di polietilene a 4 °C, fino al momento delle analisi.

Mineralizzazione B.

Sono stati accuratamente pesati circa 0.5 g di campione al quale sono stati aggiunti successivamente ed in piccole aliquote:

- 6 ml di HNO_3 conc.
- 2 ml di H_2O_2 al 30%
- 2 ml di HF conc.

I campioni sono stati poi posti in forno a microonde utilizzando il seguente programma:

	POTENZA	TEMPO (min.)
STEP 1	30 %	5
STEP 2	60%	5
STEP 3	100%	15
STEP 4	ventilazione	10

Alle soluzioni ottenute sono stati aggiunti 10 ml di H_3BO_3 (soluzione satura) per tamponare l'HF, e le soluzioni sono state poste di nuovo in forno a microonde con il seguente programma:

	POTENZA	TEMPO (min.)
STEP 1	100%	10
STEP 2	0%	10

Le soluzioni ricavate sono state filtrate, con filtri veloci per eliminare i possibili residui solidi, e portate a volume in matracci da 100 ml; sono state poi conservate in provette di polietilene a 4 °C, fino al momento delle analisi.

Mineralizzazione C.

con 2.5 mL HF +3 mL HNO_3 + 9 mL HCl - poi mineralizzazione programma 4 – 30mL di una soluzione di

Sono stati accuratamente pesati circa 0.5 g di campione al quale sono stati aggiunti successivamente ed in piccole aliquote:

- 2.5 ml di HF al 40%
- 3 ml di HNO_3 al 69%
- 9 ml di HCl

I campioni sono stati poi posti in forno a microonde utilizzando il seguente programma:

	POTENZA	TEMPO (min.)
STEP 1	30%	10
STEP 2	100%	10
STEP 3	40%	10
STEP 4	ventilazione	10

Una volta fredde, le soluzioni sono travasate in crogioli di teflon e messe su piastra a 220 °C.
Ad esse è stata aggiunta successivamente ed in piccole aliquote una soluzione di H_3BO_3 (2.2 %) e EDTA (0.165%)
Infine le soluzioni sono portate a volume in matracci da 50 ml. poi conservate in provette di polietilene a 4 °C, fino al momento delle analisi.
La procedura, risultata maggiormente efficiente per il recupero degli elementi studiati, è la mineralizzazione A.

5.2.4 Procedura di estrazione sequenziale BCR a tre step

Sono state applicate le due procedure BCR: quella originale e quella modificata (*Pueyo et al., 2001; Mossop & Davidson, 2003; Quevauviller et al., 1999, Rauret et al., 2000*).
BCR a tre step originale:
"Step"A: frazione scambiabile e carbonatica
Aliquote di circa 0.5 g di sedimento secco sono state accuratamente pesate con bilancia analitica in contenitori (di *Nalgene*®) per centrifuga. Ad ogni aliquota sono stati aggiunti 20 ml di CH_3COOH (0.11 mol L^{-1}) e la provetta è stata tenuta in agitazione meccanica per 16 ore, a temperatura ambiente, utilizzando un rotatore verticale (20 giri/min). L'estratto è stato separato dal residuo solido mediante centrifugazione a 3000 rpm per 20 minuti, e conservato in un contenitore di polietilene. Il residuo è stato quindi lavato aggiungendo 10 ml di H_2O deionizzata ultrapura, agitato meccanicamente per 15 minuti e infine ricentrifugato. Il surnatante è stato scartato, prestando attenzione a non eliminare neanche in minima parte il residuo solido, che è stato sottoposto al secondo "step" di estrazione ("step" B).
"Step" B: frazione facilmente riducibile
20 ml di $NH_2OH*HCl$ (0.1 mol L^{-1}, portati a pH=2 con acido nitrico concentrato) sono stati aggiunti al residuo proveniente dallo step A in provetta da centrifuga. La procedura di estrazione è stata quindi portata a termine come descritto nello "step"A. Dopo aver lavato il residuo solido con H_2O deionizzata ultrapura, questo è stato sottoposto al terzo "step" di estrazione ("step" C).

“Step” C: frazione ossidabile

5mL di H_2O_2 (8.8 mol L^{-1}) sono stati cautamente aggiunti in piccole aliquote al residuo, proveniente dallo step B, nella provetta da centrifuga che è stata lasciata a temperatura ambiente per un’ora, con agitazione manuale occasionale. La provetta è stata quindi posta in un bagno d’acqua calda a 85°C, riducendo il volume fino a pochi ml. Un’ulteriore aliquota di 5 ml di perossido d’idrogeno (8.8 mol L^{-1}) è stata aggiunta al residuo e la provetta lasciata a temperatura ambiente per un’altra ora. Successivamente, questa è stata posta di nuovo nel bagno d’acqua calda fino a che il volume è stato ridotto quasi a secchezza. Dopo raffreddamento, 25 ml di CH_3COONH_4 (1 mol L^{-1} portati a pH=2 con acido nitrico) sono stati aggiunti al residuo. La procedura è analoga a quella descritta precedentemente (“step”A).

Il residuo delle tre procedure è stato invece sottoposto a digestione acida in forno a microonde, con le stesse modalità descritte per la determinazione del contenuto totale di metalli nei sedimenti. Per ogni “step” della procedura e per la determinazione del contenuto totale dei metalli nei residui sono stati determinati i bianchi.

BCR a tre step modificata:

Nello step B è stata utilizzata NH_2OH*HCl 0.5 mol L^{-1}. In una soluzione da 1 litro è portata a volume con 25 ml di acido nitrico (2M).

5.2.5 Valutazione della mobilità mediante un approccio cinetico

Per la valutazione della mobilità degli elementi in traccia sono state condotti test di lisciviazione con estraente singolo a tempi di contatto crescenti (15min, 30min, 2h30min, 5h,8h e 24h).
Sono state utilizzate soluzioni di EDTA 0.05 M pH=6.5 (con NaOH), Ossalato di Ammonio Acido 0.2 M a pH=3, Acido Acetico 0.43 M e Bicarbonato di Sodio 0.1M a pH=8.5 (*Bermond et al., 1998*; *Anawar et al., 2004*; *Brunori et al., 2005*; *Sahuquillo et al., 2003*).
Per la valutazione statistica e le rappresentazioni grafiche è stato utilizzato il Software SIGMA-PLOT for Windows version 8.0 - 2002.
Il software impiegato per lo studio della lisciviazione fornisce, congiuntamente ai valori calcolati dei parametri cinetici, una valutazione dei risultati ottenuti mediante l'utilizzo di test statistici. Tra questi test, uno dei più significativi è lo studio dell'analisi della varianza (F test e valore di P associato). La valutazione statistica, in particolare l'analisi della varianza, di tutti gli

studi cinetici riportati nella tesi ha fornito risultati che indicano il modello ad un componente come modello migliore per la descrizione dei dati sperimentali (paragrafo 2.2.2.).

5.2.6 Prove di semina e crescita di orzo su sedimento tal quale e con l'aggiunta di ammendanti.

Per tale sperimentazione è stato utilizzato una miscela di sedimento proveniente in gran parte dal lago Fusaro ed in misura minore dal lago Lucrino.
A tale miscela, per la composizione di alcuni vasi, sono stati aggiunti, in differenti percentuali, compost di qualità, proveniente dalla regione Emilia Romagna e bauxol fornito dalla VIROTEC International Ltd.
In un vaso è stata aggiunta anche una piccola percentuale (5 % del peso totale) di segatura, che risulta un materiale con proprietà assorbenti molto elevate *(Shukla et al., 2002; Sauerbeck & Styperek, 1983)* inoltre è facilmente reperibile e poco costoso.
Per tale prova sono stati utilizzati semi di orzo; la scelta è stata dettata dalle particolari caratteristiche di tale pianta, che si distingue dagli altri tipi di cereali per la sua precocità, le sue scarsissime esigenze nei confronti dell'acqua e dalla sua elevata tolleranza alla salinità, requisito fondamentale, considerando che l'esperimento veniva condotto con sedimenti salmastri.

5.3 Reagenti ed apparecchiature utilizzate

Reagenti utilizzati:
Acido Acetico: La soluzione di CH_3COOH 0.11 M è stata preparata con acido acetico BDH ARISTAR.
Idrossilammina Cloridrata: l'$NH_2OH*HCl$ è della FLUKA puriss. p.a. for AAS >99.0% (RT).
Acetato d'Ammonio: La soluzione di CH_3COONH_4 1 M è stata preparata con acetato d'ammonio della CARLO ERBA RPE-ACS for analysis.
Acido Borico: Per la soluzione satura di H_3BO_3 è stato usato acido borico della CARLO ERBA (for molecular biology).

Acido Nitrico: L'HNO_3 utilizzato per la mineralizzazione del residuo e del campione e per ridurre il pH di alcune soluzioni è acido nitrico "suprapure for trace analysis" della CARLO ERBA.
Acido Fluoridico: L'HF utilizzato è della BDH ARISTAR.
Perossido D'idrogeno: L'H_2O_2 è al 30% "suprapure" della MERCK.
Acido perclorico: l'$HClO_4$ utilizzato nella procedura di mineralizzazione è della RUDI PONT.
Acido cloridrico: l'HCl è di CARLO ERBA RPE.
Ammonio ossalato e Ossalato Acido Anidroso: per la preparazione dell'ammonio ossalato acido è stato usato ammonio ossalato di Rudi Pont e ossalato acido anidroso di BDH ARISTAR.
Sodio ditionito e Ditionito citrato: per la preparazione del ditionito-citrato sono entrambi della CARLO ERBA.
Sodio pirofosfato: il $Na_4P_2O_7$*10 H_2O è della CARLO ERBA.
EDTA: l'EDTA utilizzato per i test di lisciviazione a singolo estraente è della CARLO ERBA.
Bicarbonato di sodio: l'$NaCO_3$ preparato per i test di lisciviazione è della CARLO ERBA.

Soluzioni Standard: Le soluzioni standard per la determinazione degli elementi indagati sono state preparate per diluizione da standard primari di 1g/L della CARLO ERBA (Custom-Grade Standard).
La soluzione standard interna di rodio è stata preparata per diluizione da standard primario di 1 g/L della BDH ARISTAR.
Per la preparazione di tutti gli standard e per la diluizione dei campioni è stata utilizzata una soluzione di HNO_3 0.5%, preparata con acido nitrico "suprapure" e acqua deionizzata ultrapura.

Principali apparecchiature utilizzate:

- **agitatore verticale**

È stato utilizzato un agitatore della Stuart Scientific (UK), mod. Rotator Drive STR 4.

- **forno a microonde**

Per la mineralizzazione del residuo derivante dalle procedure di estrazione sequenziale e del campione tal quale, sono stati utilizzati due tipi di forno a microonde: uno mod. ANTON PAAR MULTIWAVE (Microwave Sample Preparation System) ed un altro MILESTONE

MICROWAVE LABORATORY SYSTEM – msl 1200 MEGA (High Performance Microwave Digestion Unit). I campioni da mineralizzare sono stati posti in liner di teflon da 50ml.

- **centrifuga**

E' stata utilizzata una centrifuga mod. CENTRIFUGE 17RS con ROTORE n.3745 dell'HERAEUS SEPATECH ed una di THERMO ELECTRON CORPORATION mod. ALC Centrifuge PK 110.

- **pH-metro**

Per controllare accuratamente il pH delle soluzioni estraenti è stato utilizzato un pH-metro WTW mod. 196T ed uno di ORION mod. SA 720. Per la calibrazione di tali strumenti sono state utilizzate soluzioni tampone a pH 4.00 e pH 7.00 della CARLO ERBA.

- **bagno termostatico**

I bagni termostatici, utilizzati per l'evaporazione dopo l'attacco del campione con perossido di idrogeno (step C), sono di due tipi: uno è della ISCO mod. GTR 90 ed uno di KOTTERMANN LABORTECHNIK.

- **bilancia analitica**

Per pesare in modo preciso ed accurato sia i campioni sia i reagenti sono state utilizzate una bilancia analitica della SARTORIUS MC 1 ANALITIC AC 120S ed una di METTLER AE 240.

- **sedigrafo**

Lo strumento utilizzato per la determinazione delle frazioni granulometriche dei sedimenti prelevati nel lago Lucrino è di SEDIGRAPH 5100.

Figura 17: SEDIGRAPH 5100.

- **materiale di laboratorio**

Tutto il materiale di laboratorio utilizzato è in plastica, PMP, trattato precedentemente per 48h con una soluzione di HNO_3 10% e successivamente lavata con acqua deionizzata ultrapura.

- **strumentazione per l'analisi dei metalli pesanti**

La caratterizzazione elementare dei campioni è stata eseguita tramite tecniche ICP (Inductively Couplet Plasma) accoppiato sia ad un rilevatore di massa (MS) che ad uno spettrometro. Con la prima sono stati determinati gli elementi presenti in traccia (ad es. Cd, Cr, Ni, ecc..) mentre tramite spettrofotometria ICP-OES sono stati determinati gli elementi a concentrazioni maggiori.

Gli strumenti ICP-MS e ICP-OES hanno una parte in comune, ossia quella relativa al processo di vaporizzazione-atomizzazione-ioizzazione, indicata nelle loro sigli con l'acronimo ICP (Inductively Couplet Plasma). Il campione, opportunamente solubilizzato, viene infatti trasformato in entrambi i casi in aerosol attraverso il processo di nebulizzazione e successivamente è trasportato nel plasma dove viene desolfatato-vaporizzato-atomizzato ed eccitato e/o ionizzato dal plasma.

<u>ICP- OES</u>

La spettrofotometria d'emissione ottica è un metodo di determinazione degli elementi chimici basato sull'emissione di radiazioni da parte di una fase vapore. Lo sfruttamento di tale fenomeno per la determinazione di molti elementi si è resa possibile a partire dagli anni '60, con lo sviluppo delle prime sorgenti al plasma. Nell'ambito della spettroscopia analitica con il termine plasma si intende una scarica elettrica che attraversa un mezzo.

Generalmente, la soluzione da analizzare è nebulizzata in una camera di combustione satura di Argon, dove un arco voltaico rilascia la scarica elettrica. La ionizzazione degli atomi di Argon avviene ad una temperatura di circa 8000 °C, che è in grado, a sua volta, di eccitare tutte le particelle presenti nella soluzione. La transizione da uno stato eccitato a quello fondamentale consente il rilascio di una radiazione caratteristica per ogni elemento, la cui intensità è direttamente proporzionale al numero di atomi della specie chimica.

Il vantaggio di questa tecnica è la possibilità di analizzare, simultaneamente, a meno di interferenze, molteplici elementi. Questo metodo è oramai impiegato come tecnica di routine per la determinazione degli elementi sia maggiori sia minori.

Lo strumento utilizzato è della Perkin Elmer Optima 2000 (figura 18).

Figura 18. ICP-OES Perkin Elmer.

ICP-MS

Si tratta comunque di una tecnica analitica per determinare gli elementi usando la spettrometria di massa di ioni generati con accoppiamento induttivo al plasma. L'introduzione del campione può avvenire mediante nebulizzatore, che produce un aerosol dall'intereazione del campione con gas (anche in qusto caso, Argon) altamente ionizzato ad elevatissime temperature (7000-8000°C) raggiunte mediante l'induzione elettromagnetica generata da un campo di radio frequenze. Il trasferimento di energia dal gas ionizzato (plasma) al campione determina la desolvatazione, l'atomizzazione e la ionizzazione degli analiti. Gli ioni uscenti dal plasma sono convogliati attraverso due coni, il sampler e lo skimmer, che selezionano gli ioni, in un fascio ionico che viene focalizzato da un sistema di lenti e spinto fino all'analizzatore di massa costituito da un quadrupolo. Qui le specie ioniche sono separate in base al rapporto massa/carica *(Montaser, 1998)*.

I grossi vantaggi, rispetto alle più tradizionali tecniche spettroscopiche, sono: la possibilità di analizzare quantitativamente più elementi simultaneamente, con tempi di analisi piuttosto ridotti; i più bassi livelli di rilevabilità; la possibilità di effettuare analisi isotopiche; i volumi di campioni necessari estremamente piccoli; la semplicità di lettura degli spettri risultanti. Gli svantaggi nascono dal fatto che solo alcuni elementi sono monoisotopici, mentre la maggior parte presentano da due a sei isotopi, producendo possibili interferenze. Le interferenze possono essere di due tipi: spettrali e non spettrali. Le spettrali sono causate da ioni molecolari e atomici che hanno la stessa massa nominale dell'analita di interesse, mentre le interferenze non spettrali sono spesso riferite alla natura della matrice (deposizioni di sali o ossidi di matrice all'interfaccia) che può portare a una soppressione o ad un aumento del segnale di risposta dello strumento. In più l' ICP è uno strumento a cui sono legati alti costi sia di manutenzione sia di

consumo (es. Argon). L'ICP-MS (sistema al plasma ad accoppiamento induttivo con spettrometria di massa) utilizzato è Elan 6000 della Perkin Elmer (figura 19)

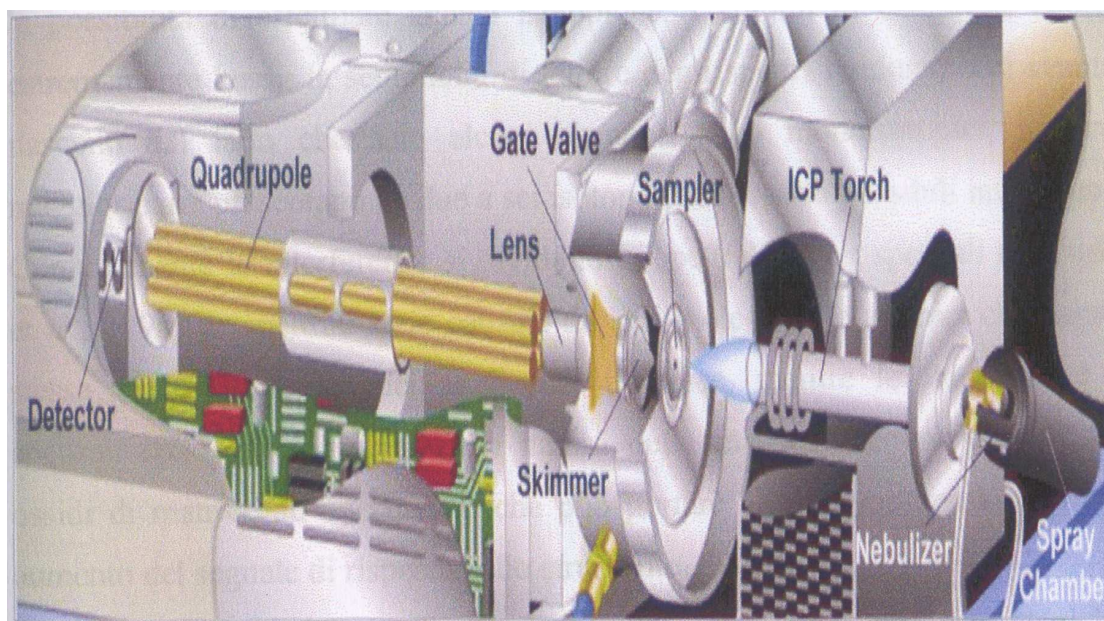



Figura 19. ICP-MS Perkin Elmer.

Cap. 6 Risultati e discussione

6.1 Contaminazione dei sedimenti del lago Fusaro

Per valutare la contaminazione sui sedimenti del lago Fusaro, sono state condotte le seguenti determinazioni:

1. granulometria;
2. pH;
3. contenuto di carbonati;
4. contenuto di carbonio organico;
5. Al, Fe e Si associati ai costituenti minerali a scarso ordine cristallino;
6. concentrazione "totale" degli elementi in traccia;
7. percentuali di ogni singolo metallo studiato nelle diverse fasi (geo)chimiche;
8. valutazione della mobilità mediante un approccio cinetico.

Sulla base delle concentrazioni totali, degli scambi ipotizzabili con il mare, delle possibili sorgenti di contaminazione e delle caratteristiche generali del sedimento (parametri di base chimico-fisici, geochimici e sedimentologici), sono state individuate nel lago quattro aree con caratteristiche di relativa omogeneità. Nell'area Nord (N) sono ubicati 5 punti di campionamento (1,6,7,8,10), nella Foce Ovest (FO) 4 campioni (2,3,4,5), nella zona Est (E) 5 campioni (11,12,13,14,15) ed, infine, nell'area Sud (S) sono compresi 7 campioni (9,16,17,18,19,20 e 21) (Figura 20).
La procedura di estrazione sequenziale è stata applicata solo su 10 dei 21 campioni, ritenendoli più che sufficienti per rappresentare le quattro aree.

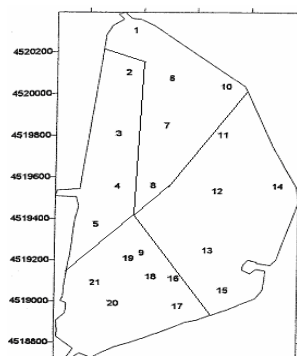



Figura 20. Suddivisione dell'area in quattro zone omogenee

6.1.1. Proprietà fisiche e chimico-fisiche

Granulometria, pH, carbonati e carbonio organico

Nelle tabelle 18 e 19 sono riportati, in modo esteso, i dati relativi alla granulometria, al pH, al contenuto di carbonati e di carbonio organico riferiti ai sedimenti del lago Fusaro.
La tabella 20 mostra gli stessi risultati, in modo più sintetico, esplicitandone la media, la deviazione standard e i valori minimi e massimi in modo da rendere più semplice la discussione.

Tabella 18. Granulometria e pH di alcuni sedimenti campionati nel lago Fusaro

Campione	SG g/kg	SF g/kg	L g/kg	A g/kg	pH
1	34	724	213	29	7,96
2	87	616	249	48	8,03
3	142	798	56	5	8,20
4	217	609	156	19	7,71
5	3	551	267	179	8,02
8	8	570	333	89	7,95
10	64	637	265	33	8,09
11	115	367	394	124	8,10
12	26	431	288	255	8,06
13	39	426	310	225	8,00
14	68	143	768	21	8,15
15	53	141	775	30	8,09
17	169	408	396	27	8,04
18	27	409	314	249	8,03
20	82	724	176	18	8,05
21	275	385	298	42	8,06

- SG: sabbia grossa; SF: sabbia fine; L: limo; A: argilla

Dalle analisi granulometriche effettuate si evince che il contenuto di sabbia grossa è maggiore nei sedimenti campionati in prossimità della foce (3, 4, 21) o in direzione di essa (11). I contenuti di sabbia fine e di limo sono relativamente omogenei eccetto che per i campioni 14 e15 (per SF), situati nella zona opposta alla foce a mare e per il sedimento 3 (per L). Il contenuto di argilla, invece, risulta molto meno omogeneo tra i sedimenti campionati nel lago. Il pH, simile in tutti i sedimenti, è moderatamente basico.

Tabella 19. Contenuto di carbonati e carbonio organico nei sedimenti del lago Fusaro

Campione	$CaCO_3$ in g/Kg	Carbonio Organico g/kg	Sostanza Organica g/kg
1	214	29,7	51
2	456	46,2	80
3	552	27,0	47
4	132	70,1	121
5	100	44,4	76
6	143	59,4	102
7	125	57,1	98
8	98	35,8	62
9	115	48,8	84
10	252	45,2	78
11	274	51,3	88
12	116	48,2	83
13	143	56,4	97
14	373	53,8	93
15	375	44,7	77
16	116	61,9	107
17	398	54,3	94
18	126	55,5	96
19	144	56,8	98
20	303	47,7	82
21	68	40,1	69

Tabella 20. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della granulometria, del pH e dei contenuti di carbonati e di carbonio organico.

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Sabbia grossa (2-0,2 mm)	g kg^{-1}	96,2	85,1	3	5	296	21
Sabbia fine (0,2-0,02 mm)	g kg^{-1}	538,5	204,2	153	15	836	3
Limo (0,02-0,002 mm)	g kg^{-1}	358,5	211,6	59	3	847	14
argilla (< 0,002 mm)	g kg^{-1}	95,1	98,7	5	3	279	12
pH (H_2O)		8	0,1	7,7	4	8,2	3
Carbonati	g kg^{-1}	220,2	138,6	68	21	552,3	3
Carbonio Organico	g kg^{-1}	49,3	10,4	27	3	70,1	4

I sedimenti del lago Fusaro risultano in prevalenza sabbioso-limosi, con una tessitura da fine a media. Le frazioni più fini (limo e argilla) hanno valori minimi nei sedimenti vicini alla foce e

dei valori massimi nei campioni 12 e 14 campionati lungo la direttrice della foce.

I contenuti di carbonati sono alti in tutti i siti di campionamento, senza però una chiara distribuzione spaziale, ma comunque in accordo con i valori di pH alcalini. Il contenuto di carbonio organico varia da un valore minimo di 27 g kg^{-1} nel campione 3 a quello massimo di 70 g kg^{-1} nel sedimento 4, ed in particolare presenta i valori più alti nella parte centrale della laguna.

6.1.2 Proprietà mineralogiche:

Dissoluzioni selettive (Al, Fe, Si)

Nella tabella riportata qui di seguito sono mostrati i risultati ricavati dall'applicazione di singoli estraenti per la determinazione dei contenuti di Al, Fe e Si.

In particolare, è stato utilizzato l'ossalato di ammonio acido per la determinazione del silicio, dell'alluminio e del ferro (Si_{oss}- Al_{oss}- Fe_{oss}) e il ditionito citrato ed il pirofosfato di sodio per l'alluminio e il ferro (Al_{dit} - Fe_{dit} - Al_{piro} - Fe_{piro}).

L'ammonio ossalato acido solubilizza gli ossidi di ferro "attivi" (spesso indicati come ossidi di ferro non cristallini, a scarso ordine cristallino o amorfi); questo tipo di ossidi di ferro comprende la ferridrite e i minerali ferridrite-simili. Il Fe estraibile in ammonio ossalato acido comprende il ferro solubile in acqua, il ferro scambiabile e una frazione di ferro legato alla sostanza organica. Inoltre con l'ossalato dovrebbero essere solubilizzati i materiali allofanici, l'imogolite e i complessi Al-humus.

Il ditionito, come forte riducente, dovrebbe consentire la trasformazione di Fe^{3+} in Fe^{2+}, inducendo la solubilizzazione degli ossidi di ferro. Anche se questo estraente è specifico per la determinazione degli ossidi di ferro "liberi", negli estratti può essere presente ferro solubile in acqua, legato agli scambiatori o complessato dall'humus.

Il ferro e l'alluminio, presenti nel suolo e nei sedimenti come complessi umici, sono estratti a valore di pH elevato (> di 9) con una soluzione di sodio pirofosfato.

Dalla combinazione delle percentuali estratte con questi tre specifici estraenti è possibile definire la percentuale di ferridrite, di ferro contenuta negli ossidi cristallini, il contenuto in percentuale di allofane edi imogolite, (minerali allumino-silicati a basso ordine cristallino).

Tabella 21. Si, Al, Fe estratti con ossalato di ammonio acido, ditionito citrato e pirofostato di sodio espressi come percentuale del peso totale del campione

Campione	% Si_{oss}	% Al_{oss}	% Al_{dit}	% Al_{piro}	% Fe_{oss}	% Fe_{dit}	% Fe_{piro}	% Fe_{est}	% Fe_{dit}-Fe_{oss}	% (Al_{oss}-Al_{piro})/ Si_{oss}	%AM
1	1,55	2,54	0,43	0,06	3,09	3,69	0,43	5,3	0,59	1,7	10
2	1,18	1,97	0,29	0,05	3,29	3,40	0,24	5,6	0,11	1,7	8
3	0,78	1,02	0,19	0,04	1,67	2,01	0,28	2,8	0,34	1,3	4
4	1,58	2,05	0,72	0,09	6,39	8,60	3,16	10,9	2,22	1,3	9
5	2,72	4,65	0,99	0,09	7,72	9,24	1,46	13,1	1,51	1,7	18
6	1,51	2,32	0,83	0,09	3,84	7,03	0,81	6,5	3,19	1,5	9
7	1,77	3,77	0,91	0,08	4,27	6,66	1,08	7,3	2,38	2,2	13
8	2,30	3,94	1,01	0,09	7,55	6,35	1,19	12,8	-1,19	1,7	15
9	1,87	3,74	0,84	0,05	4,28	5,80	0,95	7,3	1,52	2,0	13
10	1,51	2,87	0,42	0,05	3,37	4,76	0,55	5,7	1,39	1,9	10
11	1,62	2,77	0,29	0,07	5,11	6,59	0,67	8,7	1,48	1,7	10
12	2,03	3,58	0,63	0,13	4,62	5,90	1,05	7,9	1,28	1,8	13
13	1,85	3,57	0,67	0,11	4,12	5,66	1,18	7,0	1,54	2,0	13
14	1,86	3,34	0,29	0,04	4,28	5,59	0,53	7,3	1,31	1,9	12
15	1,38	2,29	0,33	0,06	3,66	6,82	0,57	6,2	3,17	1,7	9
16	2,00	3,85	0,67	0,07	4,31	9,09	1,28	7,3	4,78	2,0	14
17	1,36	2,46	0,28	0,04	3,90	7,37	0,36	6,6	3,47	1,9	9
18	1,94	3,85	0,55	0,06	5,99	8,34	0,76	10,2	2,35	2,0	14
19	1,76	3,62	0,64	0,08	4,85	7,45	0,81	8,2	2,60	2,1	13
20	1,44	2,79	0,33	0,07	3,67	2,57	0,67	6,2	-1,10	2,0	10
21	1,54	3,20	0,56	0,04	5,36	7,58	0,92	9,1	2,22	2,1	11

- **Fe_{est} % =** contenuto ricavato di ferridrite (dato da: %Fe_{oss} * 1.7)
- **Fe_{dit}-Fe_{oss} % =** contenuto di ferro stimato negli ossidi cristallini
- **Al_{oss}-Al_{piro}/Si_{oss} =** rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici
- **AM % =** contenuto di allofane ed imogolite [dato da: 100 * Si_{oss}/{23.4 – 5.1(Al_{oss} – Al_{dit})/Si_{oss}]

Nella Tabella 21 sono riportate le quantità di Si, Al e Fe estratte in ammonio ossalato, ditionito e sodio pirofosfato dai sedimenti studiati.

La dissoluzione in ammonio ossalato acido é ampiamente utilizzata per valutare il contenuto totale di Al (Al_o) e Si (Si_o) in prodotti di alterazione non cristallini (Dahlgren, 1994). La quantità di Al estratta in ditionito (Al_d) può essere combinata con Al_o e Si_o (Al_o – Al_d/Si_o) per avere una stima del rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici (Dahlgren, 1994). Moltiplicando la concentrazione di Si_o (ipotizzando che derivi quasi esclusivamente da materiali allofanici) per un appropriato fattore di conversione fornito da Parfitt (1990), si determina la concentrazione di allofane e di imoglite nei sedimenti studiati.

La quantità di Fe_o é generalmente associata agli ossidrossidi di Fe a scarso ordine cristallino (ferridrite). Il contenuto di ferridrite è stimato mediante la formula proposta da Childs (1985) (Fe_{est}=1.7 Fe_o%). Il contenuto di Fe negli ossidi cristallini può essere dedotto dalla formula Fe_d – Fe_o, poiché anche il ditionito dissolve la ferridrite.

La tabella 22 riassume i dati relativi alla media, deviazione standard, valori minimi e massimi dei

contenuti in percentuale di Si, Al, Fe estratti con ossalato di ammonio acido, ditionito citrato e pirofostato di sodio.

Tabella 22. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi dei contenuti in percentuale di Si, Al, Fe estratti con ossalato di ammonio acido, ditionito citrato e pirofostato di sodio.

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione		
Si_{oss}	%	0,161	0,041	0,069	3	0,264	5
Al_{oss}	%	0,306	0,086	0,102	3	0,465	5
Fe_{oss}	%	0,450	0,148	0,167	3	0,772	5
Al_{dit}	%	0,053	0,025	0,015	3	0,098	8
Fe_{dit}	%	0,621	0,203	0,201	3	0,924	5
Al_{piro}	%	0,007	0,003	0,003	3; 17	0,013	12
Fe_{piro}	%	0,089	0,062	0,023	2	0,315	4
Al_{oss}-Al_{dit}/Si_{oss}		1,571	0,251	0,920	4	1,852	20
AM*	%	1,046	0,268	0,369	3	1,892	5
Fe_{est}**	%	0,765	0,251	0,284	3	1,313	5
Fe_{dit} - Fe_{oss}	%	0,201	0,122	0,111	2	0,478	16

*AM = $100Si_{oss} / \{23.4 - 5.1(Al_{oss} - Al_{dit}) / Si_{oss}\}$; ** $Fe_{est} = 1.7 * \%Fe_{oss}$

Le percentuali estratte di Al, Fe e Si con i tre estraenti descritti sopra sono più basse nei campioni 2, 3 e 4, situati in vicinanza della foce alla sinistra di essa. Mentre le percentuali maggiori si hanno in particolare per il sedimento 5, situato anch'esso in vicinanza della foce ma alla sua destra.

Il rapporto molare Al/Si per i materiali allofanici nei sedimenti studiati va da 0.92 in F 4 a 1.85 in F 20. La concentrazione di allofane e di imoglite nei sedimenti studiati è pressoché trascurabile e varia approssimativamente da 0.37% a 1.89%.

Il contenuto di ferridrite (Fe_{est}=1.7 Fe_o%), va da 0.28% in F3 a 1.31% in F5. Il contenuto di ossidi di ferro va da 0.11% in F2 a 0.48% in F16.

I valori abbastanza alti di Fe_{piro} sono probabilmente dovuti alla presenza in sospensione di sottili particelle di ossidi di ferro. I processi di precipitazione dell'alluminio e di complessazione degli elementi con la sostanza organica ad alti valori di pH sono responsabili delle basse percentuali di Al_{piro}.

La presenza nella frazione argillosa di questi alluminosilicati ad elevata area superficiale e di ossidrossidi di Fe e/o complessi Al-humus influenza notevolmente le proprietà dei sedimenti e suggerisce che queste fasi giochino un ruolo significativo nella ritenzione degli elementi in traccia da parte dei sedimenti studiati.

6.1.3 Contenuto "totale" degli elementi in traccia

La tabella 23 che segue, presenta il quadro completo dei dati di concentrazione "totale" ottenuti dall'analisi dei campioni di sedimento, applicando la procedura di mineralizzazione, descritta nel capitolo precedente.

Tabella 23. Contenuto totale di alcuni elementi in traccia presi in esame nei sedimenti del lago Fusaro

Numero Campione	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cr
1	0.86	74	22.6	52.2	200	21.2	72
2	0,79	53	16,4	54,8	152	31,8	38
3	0.30	26	12.6	24.0	87	6.86	25
4	0.35	51	22.8	39.4	152	15.8	65
5	0.65	77	31.4	59.4	209	11.6	119
6	3.06	119	27.0	93.8	226	23.1	79
7	3.98	121	28.2	92.1	262	21.9	77
8	0.81	93	31.3	71.5	243	14.7	129
9	1.26	93	25.0	77.0	207	23.9	91
10	0.93	82	18.9	71.4	173	12.7	43
11	1.11	79	20.6	66.9	178	18.3	59
12	1.30	92	25.2	69.8	193	21.9	89
13	1.48	101	24.2	78.2	208	26.3	76
14	0.55	67	16.7	57.3	162	19.0	35
15	0.46	60	18.4	56.3	156	16,0	43
16	1.29	100	25.0	79.0	241	22,3	86
17	0.65	61	17.8	53.8	162	16,6	41
18	1.53	107	25.9	82.7	202	30,8	74
19	3.53	126	28.3	85.6	217	29,0	73
20	2.57	74	19.4	66.1	186	19,3	46
21	0.60	62	18.0	55.4	188	14,7	55

- i valori sono espressi in mg kg^{-1}

L'analisi dei dati relativi alla determinazione della concentrazione "totale" degli elementi in traccia consente valutazioni preliminari, basate su una classificazione che tiene conto di ragionevoli valutazioni sui valori di "background naturale" e dei limiti imposti per lo smaltimento di sedimenti dragati.

Relativamente a questi limiti, una "classificazione" di riferimento può essere considerata quella contenuta nel documento del Marzo 1993 (Ministero dell'Ambiente) "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dal canale di Venezia (art.4, comma 6 L. 360/91)", generalmente applicata sul territorio nazionale. La Tabella 24 riporta tale classificazione (in particolare solo i limiti per i sei elementi in traccia considerati in questa tesi).

Tabella 24. "Criteri di Sicurezza Ambientale per gli interventi di Escavazione, Trasporto e Reimpiego dei fanghi estratti dal Canale di Venezia (Art.4, Comma 6 L. 360/91)"

Elemento	A	B	C
Cadmio	1	5	20
Rame	40	50	400
Nichel	45	50	150
Piombo	45	100	500
Zinco	200	400	3000
Arsenico	15	25	50
Cromo	20	100	500

- Le concentrazioni sono espresse in mg/kg di sostanza secca.
- E' ammesso per un unico parametro il superamento del 10% del limite fissato in tabella.
- Colonna A: per interventi di ripristino che prevedono il contatto diretto o indiretto dei materiali di escavazione con le acque della laguna.
- Colonna B: per interventi che garantiscano un confinamento permanente del materiale utilizzato (il sito deve essere comunque protetto in maniera da evitare erosioni e sommersioni).
- Colonna C: per interventi che prevedano il confinamento permanente costituito da strutture dotate di fondazioni profonde e continue, tali da evitare, sia in corso d'opera, sia ad opera compiuta, qualsivoglia rilascio di specie inquinanti.

Occorre però fare un'ulteriore specificazione. Successivamente all'introduzione dei limiti previsti in tabella, per un'applicazione più ampia ed in considerazione della notevole variabilità dei valori di "background naturali" dei sedimenti in funzione dell'area geografica fu introdotto il criterio che, per la colonna A, qualora tali valori di background superassero i limiti di tale colonna, si ammetteva come limite il valore di background stesso, derivabile dall'analisi di sedimenti sicuramente non contaminati campionati nella stessa area (più due volte la deviazione standard). Per quanto riguarda la colonna B risultavano inoltre largamente incongruenti alcuni limiti indicati ed in particolare quelli per il rame ed il nichel: in questi casi, infatti, le differenze con la colonna A potevano rientrare nell'errore di misura stimabile, in genere, dell'ordine del 5-10%.

Una ultima precisazione è necessaria. I limiti previsti in tabella 16 debbono essere applicati al campione "tal quale", cioè al sedimento nella sua globalità, mentre le analisi degli elementi in traccia (e dei contaminanti in genere) vengono effettuate sul passante di un setaccio a maglie 2 mm, sia perché sarebbe estremamente complesso omogeneizzare il campione e ridurlo a polvere sottile e sia perché, in genere, i contaminanti sono praticamente assenti nella frazione "grossolana" del sedimento.

Questo porta, soprattutto per sedimenti che contengano una quota rilevante di materiale

"grossolano" (ad esempio conchiglie, gusci, ciottoli…) a sovrastimare la concentrazione "totale" degli elementi analizzati, rispetto ai limiti previsti nella tabella 16.

Per una valutazione dei sedimenti analizzati in questo lavoro, si è ritenuto opportuno inoltre inserire colonne che contenessero intervalli di concentrazione associabili a sedimenti a "medio-bassa contaminazione", sempre sulla base di stime di larga massima dei valori di "background naturale".

Nella tabella 25, che segue, le colonne A, A+, B, B+ e C hanno i seguenti significati.

- Colonna A: corrisponde alla colonna A della precedente tabella con l'eccezione del limite previsto per il cromo, considerato troppo basso (per l'area in esame ed in generale per la maggior parte dei "sedimenti marino-costieri italiani" che in alcuni casi presentano livelli naturali maggiori di 100 mg/kg).
- Colonna A+: intervalli di concentrazione associabili a sedimenti a "medio-bassa contaminazione".
- Colonna B: assimilabile, con l'eccezione di rame e nichel, alla colonna B della precedente tabella.
- Colonna B+: limiti di concentrazione che, se superati, indicano la presenza di una significativa, seppur limitata (nelle "immediate vicinanze" dei limiti) contaminazione.
- Colonna C: come precedente tabella (in pratica: sedimenti fortemente contaminati).

Tabella 25. "Criteri di Sicurezza Ambientale per gli Interventi di Escavazione, Trasporto e Reimpiego dei fanghi estratti dal Canale di Venezia (Art.4, Comma 6 L. 360/91)" MODIFICATA

Elemento	A	A+	B	B+	C
Cadmio	1	1 ÷ 2.5	2.5 ÷ 5	5 ÷ 20	> 20
Rame	40	40 ÷ 60	60 ÷ 80	80 ÷ 400	> 400
Nichel	45	45 ÷ 60	60 ÷ 80	80 ÷ 150	> 50
Piombo	45	45 ÷ 60	60 ÷ 100	100 ÷ 500	> 500
Zinco	200	200 ÷ 300	300 ÷ 400	400 ÷ 3000	> 3000
Arsenico	15	15 ÷ 25	25 ÷ 30	30 ÷ 60	> 60
Cromo	40	40 ÷ 80	80 ÷ 100	100 ÷ 500	> 500

Quest'ultima tabella è stata utilizzata per le valutazioni sui dati relativi alla concentrazione "totale" degli elementi nei sedimenti analizzati. Tali dati sono riportati nella tabella 26 che segue. I dati sono stati inoltre riportati nella tabella 27, classificando, elemento per elemento, ogni singolo campione in base alle colonne A, A+, B, B+ e C.

Tabella 26. Suddivisione dei campioni analizzati nelle classi di appartenenza.

Numero Campione	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cr
1	A	B	A	A+	A	A+	A+
2	A	A+	A	B	A	B+	A
3	A	A	A	A	A	A	A
4	A	A+	A	A	A	A+	A+
5	A	B	A	A+	A+	A	B+
6	B	B+	A	B	A+	A+	A+
7	B	B+	A	B	A+	A+	A+
8	A	B+	A	B	A+	A	B+
9	A+	B+	A	B	A+	A+	B
10	A	B	A	B	A	A	A+
11	A+	B	A	B	A	A+	A+
12	A+	B+	A	B	A	A+	B
13	A+	B+	A	B	A+	B	A+
14	A	B	A	A+	A	A+	A
15	A	A+	A	A+	A	A+	A+
16	A+	B+	A	B	A+	A+	B
17	A	B	A	A+	A	A+	A+
18	A+	B+	A	B	A+	B+	A+
19	B	B+	A	B	A+	B	A+
20	B	B	A	B	A	A+	A+
21	A	B	A	A+	A	A	A+

Tabella 27. Riepilogo: numero di campioni presenti nelle classi di appartenenza per ciascun elemento

Elemento	A	A+	B	B+	C
Cadmio	11	6	4	-	-
Rame	1	3	8	9	-
Nichel	21	-	-	-	-
Piombo	2	6	13	-	-
Zinco	12	9	-	-	-
Arsenico	5	12	2	2	-
Cromo	3	13	3	2	-

I risultati delle analisi delle concentrazioni "totali" dei singoli elementi possono essere così sinteticamente commentati.

- Il cadmio, elemento rilevante per la sua tossicità, presenta livelli attribuibili al fondo naturale o ad una contaminazione medio/bassa. Solo quattro campioni, con concentrazioni nell'intervallo 2.5 - 4 ppm possono essere classificati come (probabilmente) contaminati.
- Il nichel presenta concentrazioni basse in tutti i campioni, probabilmente rappresentative dei

livelli di fondo naturale.

- Il piombo e, soprattutto, il rame presentano livelli di concentrazione superiori ai livelli riferibili al fondo naturale. Si può parlare, in prima approssimazione, di contaminazione medio/bassa. Per le valutazioni in termini di rischio tossicologico/ambientale si rimanda all'analisi dei risultati delle estrazioni sequenziali.
- Per lo zinco le concentrazioni sono in genere nei limiti previsti nella colonna A della tabella 16 (o appena più alte). Tali livelli di concentrazione sono probabilmente più alti dei livelli di fondo naturale, ma, comunque, non presentano rischi tossicologico/ambientali.
- Il cromo presenta livelli probabilmente leggermente più alti del fondo naturale. Per 16 dei 21 campioni, comunque, i livelli di concentrazione non raggiungono valori significativi dal punto di vista del rischio tossicologico/ambientale. Per i restanti 5 campioni ulteriori valutazioni verranno fatte sulla base dei risultati delle analisi sequenziali.
- L'arsenico, come per il cromo, presenta dei livelli di concentrazione superiori a quelli di background, anche se solo 4 sedimenti appartengono alle colonne B e B+, pertanto necessitano di ulteriori valutazione per valutare il rischio per l'uomo e per l'ambiente.

Nella figura 16 si sintetizzano le precedenti considerazioni suddividendo le aree di campionamento in funzione di una valutazione complessiva della "qualità" dei sedimenti effettuata in base alla tabella 18.

- Colore celeste: buona qualità
- Colore verde: discreta qualità
- Colore giallo: contaminazione medio-bassa
- Colore rosso: contaminazione medio-alta per più di un elemento.

Come è possibile dedurre dalla figura 21, le principali zone di accumulo sono localizzate nella parte centrale del lago, mentre la zona valutata di "buona qualità", come era prevedibile, è quella in vicinanza della foce principale e quindi quella con i maggiori scambi con il mare e distante da possibili fonti di contaminazione.

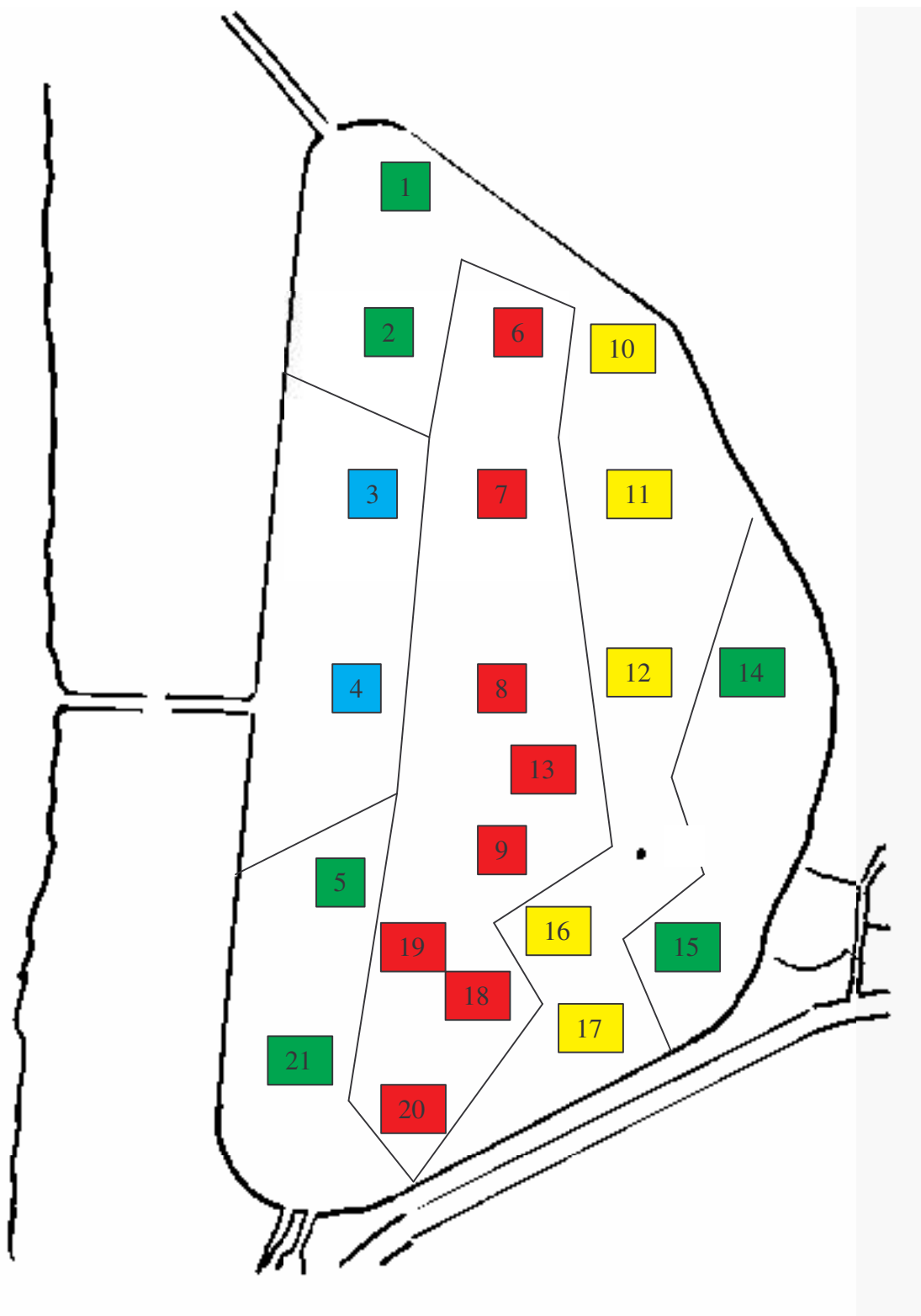



Figura 21. Suddivisione delle aree in funzione della "qualità"

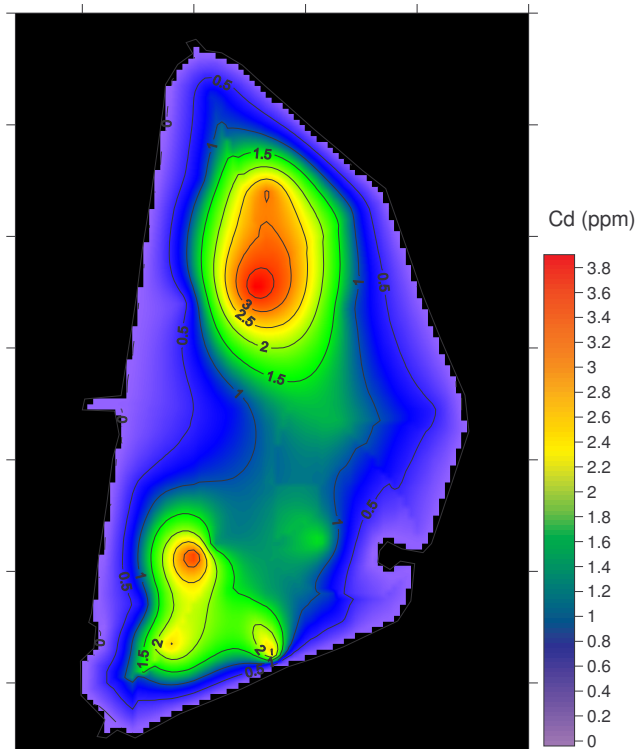



Figura 22a. Distribuzione del Cadmio nel lago Fusaro.

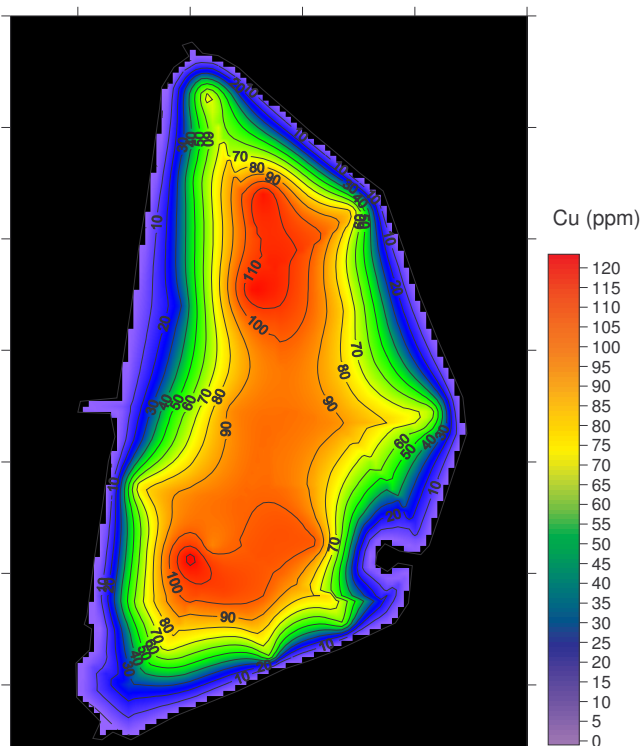



Figura 22b. Distribuzione del Rame nel lagoFusaro.

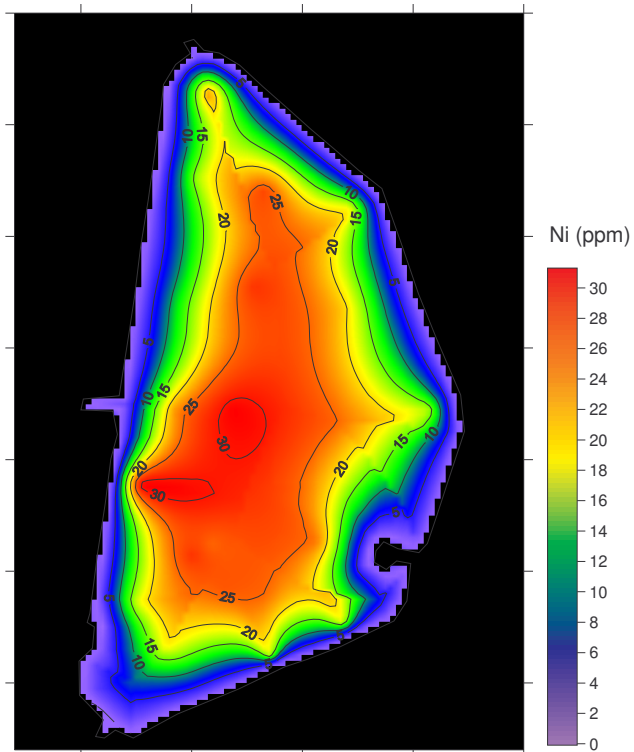



Figura 22c. Distribuzione del Nichel nel lago Fusaro.

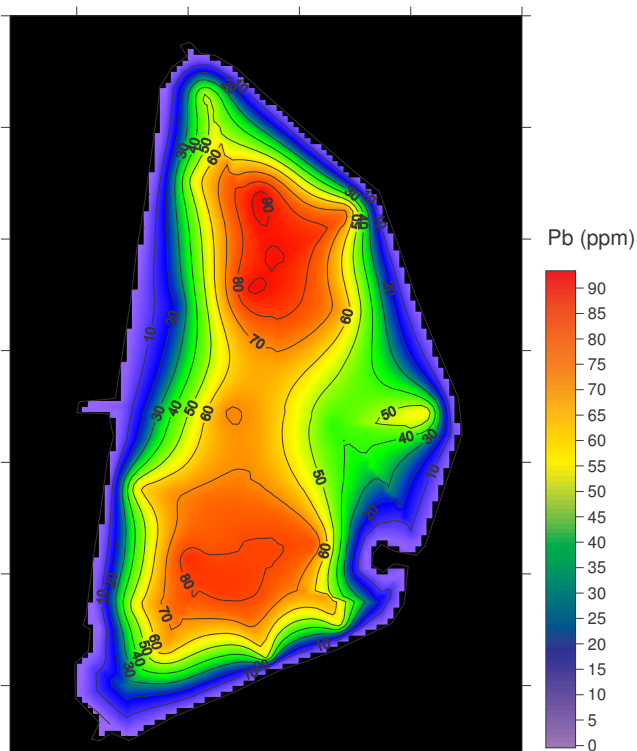



Figura 22d. Distribuzione del Piombo nel lago Fusaro.

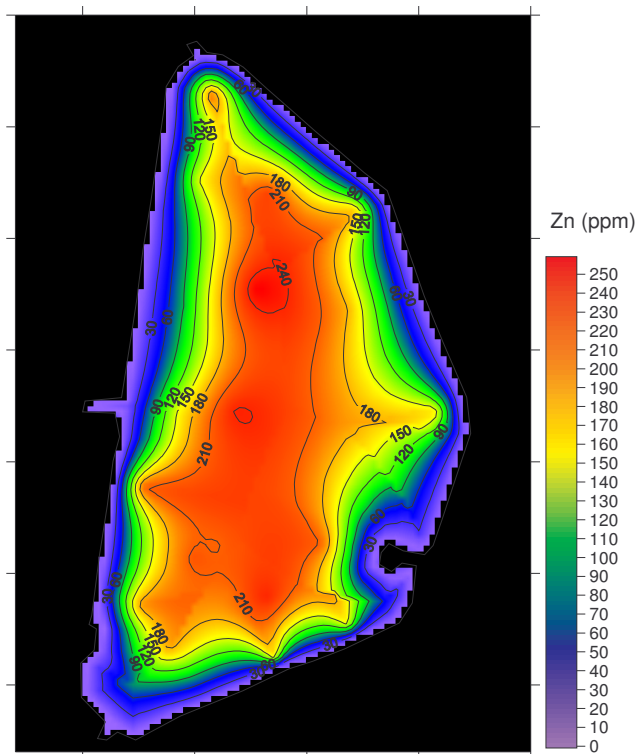



Figura 22e. Distribuzione dello Zinco nel lago Fusaro.

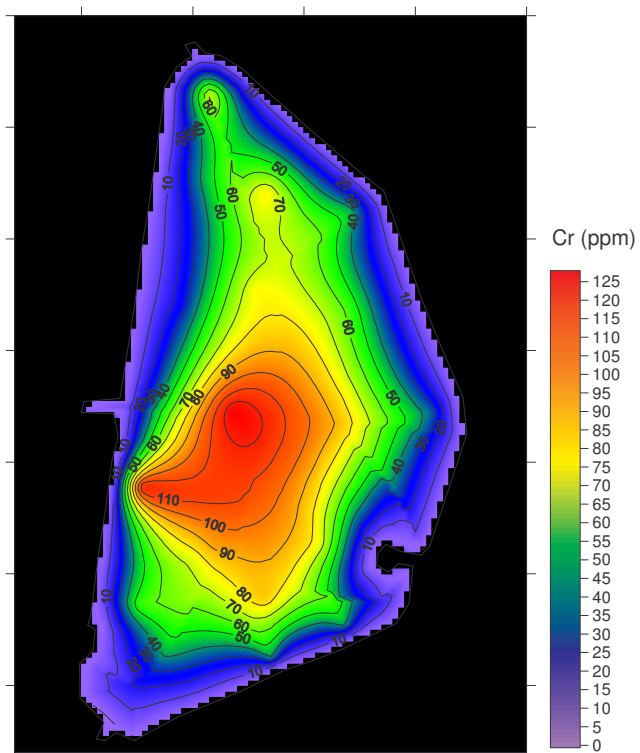



Figura 22f. Distribuzione del Cromo nel lago Fusaro.

Nelle precedenti figure (22a, b, c, d, f) è riportata la distribuzione spaziale dei singoli elementi ottenuta mediante linee di isoconcentrazione.

Come è facile dedurre dalle figure, i livelli generalmente più alti di concentrazione per tutti gli elementi si hanno nella parte centrale della laguna che è anche quella a maggiore profondità, in particolare in quei sedimenti campionati nelle zone a nord e a sud, più ristrette. Il cadmio, il piombo, lo zinco e il rame sono caratterizzati da due centri di accumulo, mentre il cromo è abbondante in tutta l'area centrale. Questa contaminazione attuale è riconducibile ad una passata contaminazione, di industrie non più attive: è possibile che i contaminanti si sono depositati sul fondo e, a causa della limitata circolazione delle acque, le frazioni di metalli adsorbite negli strati più superficiali dei sedimenti possono essere mobilizzate e passate nella fase acquosa solo nelle aree con maggiore profondità.

In definitiva, riprendendo la precedente suddivisione del lago in aree di differente qualità, si può considerare l'area centrale della laguna quella più alterata antropicamente.

Tabella 28. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della concentrazione totale degli elementi in traccia relativi ai 21 campioni di sedimento.

Elemento	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Cd	mg kg^{-1}	1.3	1.06	0.30	3	4.0	7
Cu	mg kg^{-1}	81.9	25.7	26.0	3	126.3	19
Ni	mg kg^{-1}	22.2	5.16	12.6	3	31.4	5
Pb	mg kg^{-1}	66,1	17.2	24.0	3	93.8	6
Zn	mg kg^{-1}	191	39,1	87.0	3	262	7
As	mg kg^{-1}	19.9	6.39	6.86	3	31.8	2
Cr	mg kg^{-1}	67.5	27.0	24.6	3	128.7	8

Nella Tabella 28 sono riassunti i risultati dell'analisi del contenuto totale di Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As e Cr nei sedimenti del lago. Tutti i campioni analizzati presentano i valori minori di concentrazione nel campione 3; i valori massimi si hanno in differenti campioni per differenti elementi.

6.1.4 Percentuali degli elementi in traccia nelle diverse fasi (geo)chimiche

Come già detto, alcuni campioni prelevati in queste aree sono stati selezionati come riferimento per essere sottoposti alla tecnica di estrazione sequenziale. Per i sedimenti del lago Fusaro è stata applicata la procedura BCR a tre step originale. Nelle tabelle e nei grafici che seguono sono riportati i dati ottenuti. Nella prima colonna delle Tabelle sono ripetuti i valori di

concentrazione "totale" dei singoli elementi. Nelle successive colonne sono riportate le percentuali di distribuzione dei singoli elementi negli step A, B e C e nel residuo. Nella penultima colonna sono riportati i valori di concentrazione totale ottenuti sommando i contributi dei singoli step e del residuo e nell'ultima colonna il rapporto tra il valore calcolato nella penultima colonna e la concentrazione "totale" ottenuta per attacco diretto del campione, con la procedura di mineralizzazione B: tale rapporto è indicativo della rappresentatività dei dati ottenuti nella procedura di estrazione sequenziale.

Prima di passare ad una analisi di dettaglio dei dati, che viene presentata dopo le tabelle e grafici, si possono comunque fare alcune considerazioni preliminari.

- Osservando i dati dell'ultima colonna delle tabelle si può ragionevolmente affermare che, per tutti i campioni, i risultati ottenuti con le estrazioni sequenziali possono essere considerati attendibili. Infatti il rapporto tra il valore calcolato sommando le quantità (concentrazioni) presenti nelle tre fasi più il residuo e la quantità (concentrazione) "totale" ottenuta per attacco diretto del campione ha, nella quasi totalità dei casi, un valore compreso nell'intervallo 80 - 120%. Tale intervallo è generalmente indicato come stima di accettabilità per la procedura di estrazione sequenziale.
- La distribuzione degli elementi nelle singole fasi e nel residuo è in linea con il "comportamento geochimico" dei singoli elementi.
- Le differenze, pur esistenti, tra i singoli campioni costituiscono un utile elemento di informazione per valutare correttamente il rischio ambientale associato alla presenza, al di sopra dei valori di "fondo naturale", di elementi in traccia di interesse tossicologico/ambientale.

CADMIO

Tabella 29. Contenuto totale e percentuali di Cadmio negli step di estrazione determinati per i 10 sedimenti di riferimento

N. campione	Totale (ppm)	Step A+B+C+residuo (ppm)	% step A	% step B	% step C	% residuo	% "recupero"
2	0.8	0.7	20	51	20	9	92
5	0.7	0.8	62	21	7	10	114
6	3.1	2.7	54	38	4	4	87
7	4.0	4.0	61	33	3	3	100
8	0.8	0.9	61	24	6	9	108
12	1.3	1.4	68	15	9	8	108
14	0.6	0.8	22	20	42	16	133
16	1.3	1.3	57	32	3	8	100
18	1.5	1.5	56	34	3	7	100
19	3.5	3.6	54	40	3	3	103

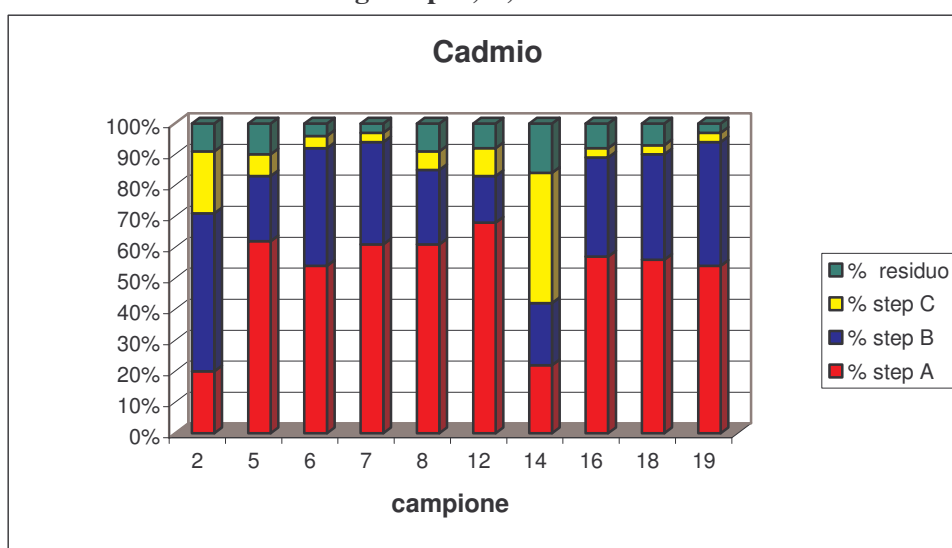
GRAFICO I. Percentuali di Cadmio negli step A, B, C e nel residuo

RAME

Tabella 30. Contenuto totale e percentuali di Rame negli step di estrazione determinati per i 10 sedimenti di riferimento

N. campione	Totale (ppm)	Step A+B+C+residuo (ppm)	% step A	% step B	% step C	% residuo	% "recupero"
2	51	51	1	4	59	36	100
5	77.6	80.1	4	9	41	46	103
6	119.1	122.4	2	3	58	37	103
7	120.9	128.2	2	4	61	33	106
8	92.9	92.9	4	7	45	44	100
12	91.7	108.3	3	< 1	60	37	118
14	66.7	68.6	2	< 1	72	26	103
16	100.2	104.5	2	4	56	38	104
18	106.7	113.4	3	5	56	36	106
19	126.3	136.1	1	6	61	32	108

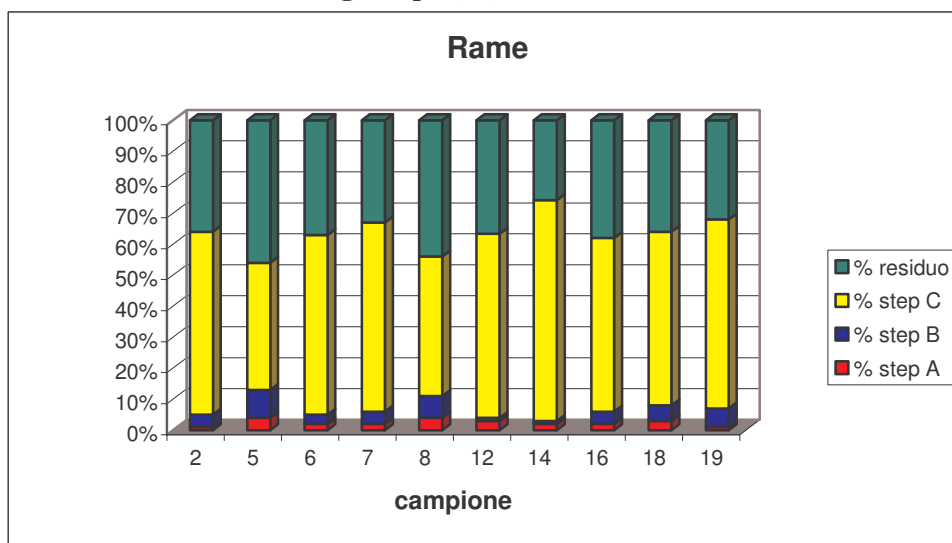
GRAFICO II. Percentuali di Rame negli step A, B, C e nel residuo

NICHEL

Tabella 31. Contenuto totale e percentuali di Nichel negli step di estrazione determinati per i 10 sedimenti di riferimento

N. campione	Totale (ppm)	Step A+B+C+residuo (ppm)	% step A	% step B	% step C	% residuo	% "recupero"
2	16.4	17,6	5	5	22	68	107
5	31.4	34.9	12	8	13	67	111
6	27.0	24.5	14	9	26	51	91
7	28.2	26.7	15	10	27	48	95
8	31.3	33.9	12	8	15	65	108
12	25.2	27.7	14	4	23	59	110
14	16.7	21.5	26	11	25	38	129
16	25.0	23.7	13	8	22	57	95
18	25.9	24.5	16	11	22	51	95
19	28.3	27.6	17	11	25	47	98

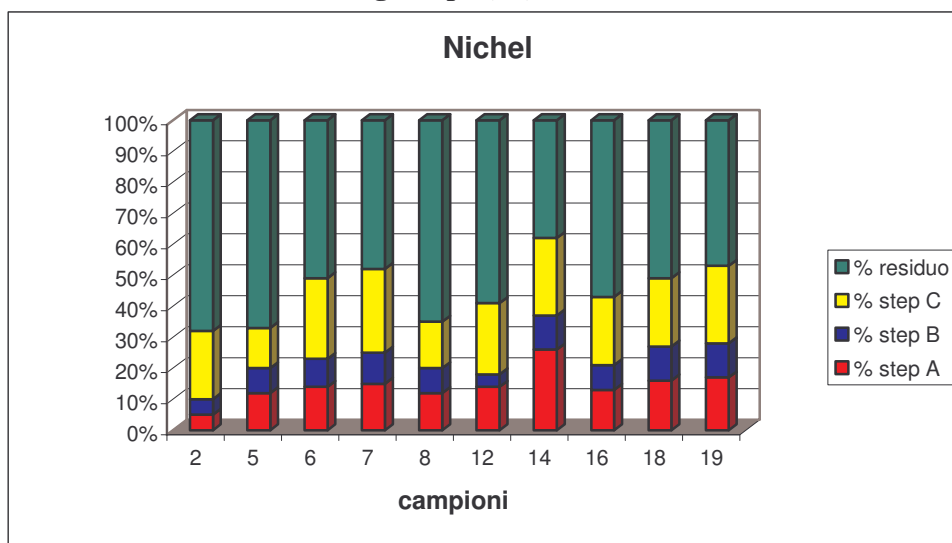
GRAFICO III. Percentuali di Nichel negli step A, B, C e nel residuo

PIOMBO

Tabella 32. Contenuto totale e percentuali di Piombo negli step di estrazione determinati per i 10 sedimenti di riferimento

N. campione	Totale (ppm)	Step A+B+C+residuo (ppm)	% step A	% step B	% step C	% residuo	% “recupero”
2	70.6	77.9	< 1	18	39	43	110
5	59.4	80.4	1	18	51	30	135
6	93.8	117.4	1	5	54	40	125
7	92.2	115.9	1	6	50	43	126
8	71.5	91.2	2	17	52	29	127
12	69.8	98.8	2	2	60	36	141
14	57.4	82.9	< 1	< 1	53	47	144
16	79.7	106.6	1	6	52	41	134
18	82.7	109.6	1	6	50	43	132
19	85.6	118.1	< 1	5	53	42	138

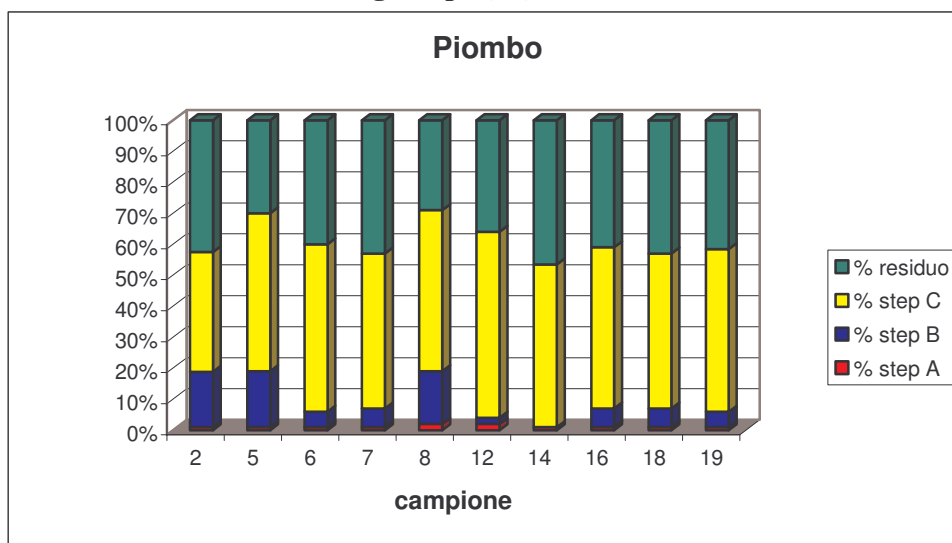
GRAFICO IV. Percentuali di Piombo negli step A, B, C e nel residuo

ZINCO

Tabella 33. Contenuto totale e percentuali di Zinco negli step di estrazione determinati per i 10 sedimenti di riferimento

N. campione	Totale (ppm)	Step A+B+C+residuo (ppm)	% step A	% step B	% step C	% residuo	% "recupero"
2	169	179	4	23	37	36	106
5	209	240.8	27	21	9	43	115
6	228	212.5	12	31	23	34	93
7	262	242.5	23	28	21	28	93
8	243	267	31	24	9	36	110
12	192	214.4	22	12	23	43	112
14	162	177.8	9	7	51	33	110
16	241	217.3	23	27	18	32	90
18	205	219.3	24	27	19	30	107
19	217	216	15	28	20	37	99

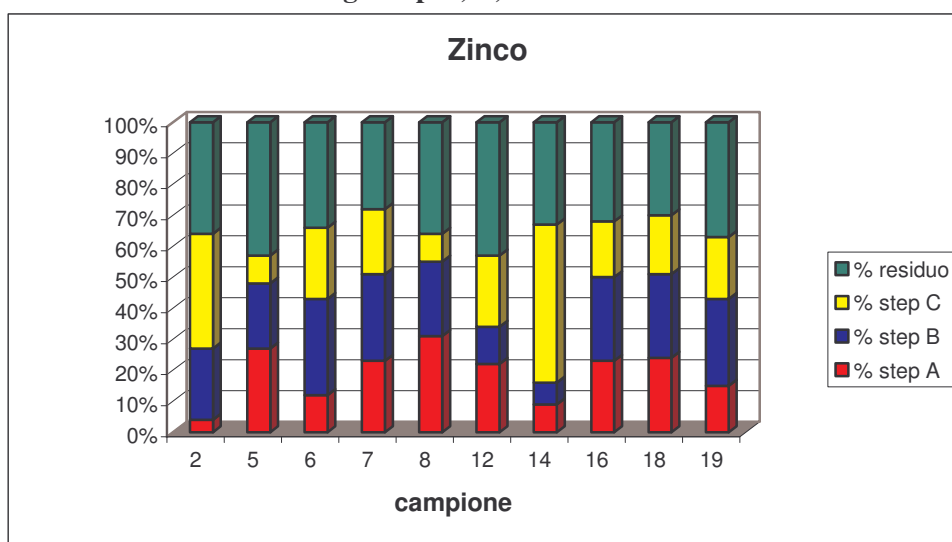
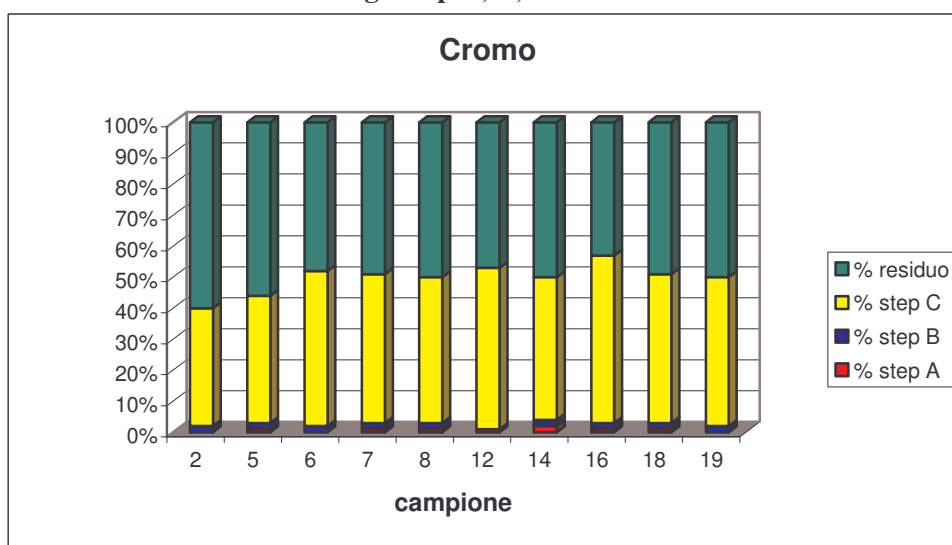
GRAFICO V. Percentuali di Zinco negli step A, B, C e nel residuo

CROMO

Tabella 34. Contenuto totale e percentuali di Cromo negli step di estrazione determinati per i 10 sedimenti di riferimento

N. campione	Totale (ppm)	Step A+B+C+residuo (ppm)	% step A	% step B	% step C	% residuo	% "recupero"
2	34	29.4	< 1	2	38	60	86
5	119.4	131.3	1	2	41	56	110
6	78.6	69.4	< 1	2	50	48	88
7	77.1	69.1	1	2	48	49	90
8	128.7	136.5	1	2	47	50	106
12	89.1	116.8	1	< 1	52	47	131
14	34.7	47.4	2	2	46	50	136
16	86.4	83.3	1	2	54	43	96
18	74.5	69.2	1	2	48	49	93
19	74.5	72.2	<1	2	48	50	97

GRAFICO VI. Percentuali di Cromo negli step A, B, C e nel residuo

Qui di seguito sono analizzati i risultati ottenuti per ogni singolo elemento.

Cadmio

Il cadmio è presente in misura maggiore nella frazione scambiabile e carbonatica (step A), rispetto alla percentuale presente nelle frazioni associabili agli altri step (B e C). Questo elemento è poi presente, in tutti i campioni, in percentuale bassa nella frazione residuale.
Questi risultati sono in accordo con il “normale comportamento" del cadmio che si trova a basse concentrazioni nella roccia madre: la sua presenza, quindi, è generalmente riconducibile ad apporti antropici.
Nella frazione residuale, infatti, solo il campione 14 ha una percentuale del 16 %; tutti gli altri campioni presentano percentuali più basse, comprese tra il 3 e il 10 %.
Lo "step A" presenta percentuali di cadmio superiori al 50 % in tutti i campioni, con l'eccezione dei campioni 2 e 14 . Questi sedimenti si differenziano dagli altri campioni avendo una percentuale di cadmio nello step A rispettivamente del 20 e del 22 %, quindi minore rispetto agli altri; inoltre il campione 2 presenta una percentuale del 51 % nello step B mentre il campione 14 ha una percentuale dell’elemento nello step C del 42 %, entrambe superiori rispetto a quelle degli altri. D'altra parte, visto che la concentrazione "totale" del cadmio rientra nei limiti di un "sedimento non contaminato", queste anomalie, dal punto di vista del rischio ambientale, non sono particolarmente rilevanti.
Le concentrazioni di cadmio nella frazione facilmente riducibile (step B) sono rilevanti solo per alcuni campioni: in particolare i campioni 2, 6, 7, 16, 18 e 19 presentano percentuali di cadmio, in questa frazione, comprese tra il 32 e il 51 %.
Le percentuali relative alla frazione ossidabile (step C) sono comprese tra 3 e 4% per i campioni 6, 7, 16, 18 e 19 mentre risultano di poco più alte (da 6 % al 9 %) per i campioni 5, 8, 12 e, in particolare, per il campione 14 che, come detto precedentemente, presenta una percentuale superiore al 40 %.

Rame

Il rame è presente in misura maggiore nella frazione ossidabile e nel residuo: la sua presenza è pertanto dovuta sia ad apporti antropici sia alla struttura di base della roccia madre.
L'elemento risulta presente, in media, per circa il 30-50 % nel residuo. Nel solo campione 14 la percentuale nella frazione residuale è significativamente più bassa (26 %).
La frazione scambiabile e carbonatica (step A) è caratterizzata da basse percentuali (1 % - 4 %) per tutti i campioni.

La frazione facilmente riducibile (step B) presenta percentuali comprese tra il 3 e il 9 %; solo i campioni 12 e 14 hanno una percentuale di estrazione per questo elemento inferiore all'unità.
L'elemento risulta presente, in media, per circa il 50-60 % nella frazione ossidabile: in particolare il campione 14 ha una percentuale superiore al 70 %, mentre i campioni 5 e 8 mostrano quelle più basse rispetto agli altri campioni (precisamente 41 e 45 %). Anche per questo elemento, come per il cromo, a causa della sua significativa presenza nella frazione ossidabile, il rischio ambientale è legato alla variazione degli equilibri ossidoriduttivi che può avvenire nell'ambiente in cui si trova il sedimento.

Nichel

Il nichel è presente soprattutto nella frazione residuale: anche questa situazione riflette la "norma" poichè tale elemento proviene, essenzialmente, dalla disgregazione della roccia madre. Relativamente alle altre frazioni, l'elemento è presente in percentuali poco maggiori negli step A e C.
La frazione residuale è caratterizzata da percentuali molto alte, comprese tra il 47 e il 68 %. Il solo campione 14 è caratterizzato da una percentuale inferiore, pari al 38 %. Questi dati, uniti al fatto che le concentrazioni "totali" dell'elemento sono in tutti i campioni basse e riconducibili ai livelli di fondo naturale, evidenziano l'assenza di rischi per l'ambiente e per l'uomo.
La frazione scambiabile e carbonatica (step A) presenta per tutti i campioni percentuali molto simili, comprese tra 12 e 17 %. Anche in questo caso si discostano solo il campione 2 che ha una percentuale dell'elemento pari a 5 % ed il campione 14 con una percentuale superiore rispetto agli altri (26 %).
La frazione facilmente riducibile (step B) presenta percentuali dell'elemento comprese tra 8 e 10 %; solo per il campione 12 la frazione estratta è pari al 4 %.
La frazione ossidabile (step C) presenta una situazione uniforme per i tre gruppi di campioni con percentuali vicine al 22 %.

Piombo

Il piombo ha un comportamento simile al rame e si distribuisce significativamente nella frazione ossidabile e, anche se in misura minore, nella fase residuale. L'unica differenza tra i due elementi è nei primi step di estrazione: il piombo viene estratto maggiormente nello step B rispetto al rame.
Nel residuo, i campioni hanno tutti un comportamento simile con percentuali comprese tra il 30 % (dei campioni 5 e 8) e il 47 % (valore maggiore, relativo al campione 14).

Lo step C, come già detto, presenta percentuali di estrazione molto alte, maggiori o uguali al 50 % in tutti i campioni. Il solo campione che si differenzia è il sedimento 2, che presenta una percentuale dello step C (39 %) più bassa della media degli altri ed una percentuale pari al 18 % dello step B, più alta rispetto agli altri. Valgono per il resto le stesse considerazioni fatte per il rame.

Zinco

Lo zinco è ben distribuito tra le varie fasi e il residuo: ciò indica che la presenza di tale elemento è dovuta sia al fondo naturale sia ad apporti antropici.

Sulla base delle concentrazioni "totali", che sembrano comunque significativamente più alte del fondo naturale, si può stimare un apporto antropico dell'ordine del 60-70 % rispetto al totale.

Questo è confermato dalla distribuzione dell'elemento nella frazione residuale che varia tra il 30 ed il 43%.

Nella frazione scambiabile/carbonatica (step A), le percentuali sono variabili: dalla minima per il campione 2 (4 %) alla più alta del campione 8 (31%).

Anche nella frazione facilmente riducibile (step B) il rame presenta percentuali variabili, dalla minima relativa al campione 14 (7 %) a quella maggiore dei campioni 7 e 19 con una percentuale del 28%.

Infine, nella frazione ossidabile le percentuali di zinco più significative sono quelle del campione 2 (37 %) e del campione 14 (51 %) mentre gli altri campioni presentano percentuali abbastanza simili tra loro (da 9 % a 23 %).

Cromo

Il cromo presenta un comportamento simile in tutti i campioni. È presente essenzialmente nella frazione residuale, come il nichel, e in quella ossidabile.

Nel residuo le percentuali sono comprese tra il 43 e il 60 %: tale situazione, che rientra nella "norma" poiché il cromo è generalmente associabile alla struttura di base della roccia madre, riduce il rischio dal punto di vista ambientale.

La frazione scambiabile e carbonatica (step A) contiene percentuali dell’elemento pari all'1 % o inferiori, per tutti i campioni (solo per il campione 14 è pari al 2 %).

Anche la frazione facilmente riducibile (step B) contiene percentuali del 2 % per tutti i campioni (solo per il campione 14 è inferiore all’unità).

La frazione ossidabile (step C) contiene, per tutti i campioni, percentuali alte dell'elemento (tra il 38 e il 54 %), indicando che il cromo presente è comunque fortemente legato. Il rischio legato

alla presenza di tale elemento nella frazione ossidabile è funzione degli equilibri ossidoriduttivi dell'ambiente in cui si trova il sedimento.

Le tabelle riportare di seguito (35, 36, 37) riassumono i risultati ottenuti dall'applicazione della procedura di estrazione sequenziale BCR relativi al Cd, Cu, Pb e Cr.

Tabella 35. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della concentrazione degli elementi in traccia relativi allo STEP A

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Cd	mg kg^{-1}	0.98	0.75	0.144	2	2.42	7
Cu	mg kg^{-1}	2.73	1.13	0.39	2	3.85	8
Pb	mg kg^{-1}	0.86	0.55	0.05	2	1.73	8
Cr	mg kg^{-1}	0.77	0.51	0.1	2	1.46	7

Tabella 36. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della concentrazione degli elementi in traccia relativi allo STEP B

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Cd	mg kg^{-1}	0.58	0.49	0.16	14	1.42	19
Cu	mg kg^{-1}	4.44	2.70	0.42	14	7.97	19
Pb	mg kg^{-1}	8.01	5.11	0.91	14	15.5	8
Cr	mg kg^{-1}	1.20	0.64	0.19	12	2.31	8

Tabella 37. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della concentrazione degli elementi in traccia relativi allo STEP C

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Cd	mg kg^{-1}	0.11	0.09	0.04	16-18	0.34	14
Cu	mg kg^{-1}	57.3	18.5	30.2	2	83.5	19
Pb	mg kg^{-1}	51.4	10.6	30.5	2	62.8	6
Cr	mg kg^{-1}	39.3	16.6	11.3	2	63.7	8

In funzione della tabella 27, il cadmio, il rame, il piombo ed il cromo sono gli elementi che, in un numero maggiore di campioni, presentano concentrazioni significativamente superiori a quelle di "background naturale".

I contenuti estratti nello step A presentano i valori minimi per tutti gli elementi nel campione 2, mentre quelli massimi nei sedimenti 7 (per il Cd e il Cr) e 8 (per il Cu e Pb): ciò è in linea con quanto detto riguardo alla classificazione delle aree in funzione della qualità (figura 18). I

campioni 7 e 8 presentano una contaminazione medio-alta in funzione del contenuto totale ed, inoltre, il rischio tossicologico-ambientale ad essi associato, dovuto alla presenza dei suddetti contaminanti, è da tenere sotto controllo nelle valutazioni sulla contaminazione, dato che gli elementi considerati sono rilasciati facilmente dal sedimento (per passare alla fase acquosa).

Nella frazione facilmente riducibile (step B), i sedimenti con i contenuti più alti degli elementi estratti sono i campioni 8 (per il Pb e il Cr) e 19 (per il Cd e Cu).

Nello step C, i contenuti maggiori si riferiscono ai campioni 6 (per il Pb), 8 (per il Cr), 14 (per il Cd) e 19 (per Cu): tali sedimenti, appartenenti alla zona di contaminazione medio-alta (eccetto il 14) sono rilevanti dal punto di vista del potenziale rischio tossicologico-ambientale poiché il rilascio degli elementi da essi è legato alle variazioni degli equilibri ossido-riduttivi che possono verificarsi in natura.

6.1.5 Valutazione della mobilità mediante un approccio cinetico

Per la valutazione della mobilità degli elementi in traccia sono state condotte estrazioni con una soluzione di EDTA ed una di Acido Acetico, a tempi di contatto crescenti (15min, 30min, 2h30min, 5h,8h e 24h) solo sul campione 2, per ragioni di disponibilità di materiale, benchè tale sedimento sia tra quelli meno contaminati. Nelle tabelle qui di seguito sono riportati solo i dati relativi agli elementi considerati (Cd, Cu, Ni e Pb) per la valutazione di tipo cinetico.

Tabella 38. Percentuali del contenuto di metalli estratti con EDTA 0.05M pH=6.5 in funzione del contenuto totale

Tempo	%Cd	%Cu	%Ni	%Pb
15min	84,6	27,3	10,61	27,1
30min	86,6	29,4	10,61	28,5
2h30	87,4	32,0	13,5	32,2
5h	88,5	35,9	15,7	36,1
8h	90,5	33,3	15,1	33,6
24h	93,8	41,4	19,8	42,6

Tabella 39. Percentuali del contenuto di metalli estratti con Acido Acetico 0.43 M in funzione del tempo

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb
15min	67,1	3,84	17,6	6,97
30min	67,6	3,92	17,7	7,82
2h30	70,4	3,94	18,4	8,51
5h	67,6	4,02	18,5	8,05
8h	69,5	4,22	19,3	8,85
24h	72,7	4,20	20,3	8,58

Una valutazione cinetica può essere fatta solo per il test con l'EDTA, che è un agente non specifico ed ha un effetto lisciviante maggiore rispetto all'Acido Acetico. Ciò è in accordo con i risultati ottenuti e riportati nelle suddette tabelle (tabella 38 e tabella 39), in cui è evidente che le percentuali di Cd, Cu, Ni e Pb lisciviate con l'acido acetico hanno poca variabilità nel tempo, indicando che tutto ciò che l'agente può estrarre va in soluzione quasi subito. Quindi il modello cinetico non dà risultati soddisfacenti utilizzando come agente lisciviante un acido debole così specifico. Per quanto riguarda il test con l'EDTA, lo studio cinetico conferma i risultati ottenuti con le estrazioni sequenziali e permette ulteriori osservazioni. Il modello cinetico ad 1 componente è quello che meglio descrive l'andamento dei dati sperimentali e ciò è in accordo con altri lavori (*Gismera, 2004*) in cui è stato utilizzato lo stesso modello per lo studio del frazionamento dei metalli nei sedimenti.

Di seguito sono riportati i grafici con gli andamenti della lisciviazione con EDTA degli elementi in traccia considerati in funzione del tempo; i punti rappresentano i dati sperimentale, mentre la curva è il modello cinetico. Per gli elementi considerati c'è un buon accordo tra i dati sperimentali e il modello cinetico considerato.

GRAFICO VII. Estrazione di Cd con EDTA in funzione del tempo

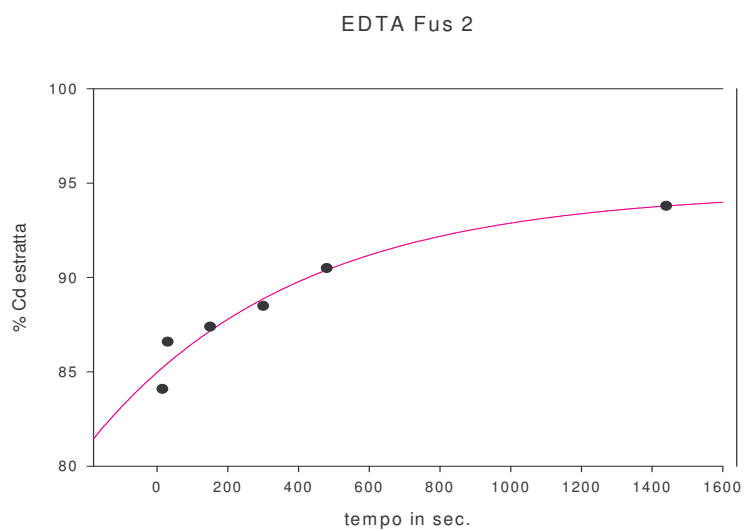



GRAFICO VIII. Estrazione di Cu con EDTA in funzione del tempo

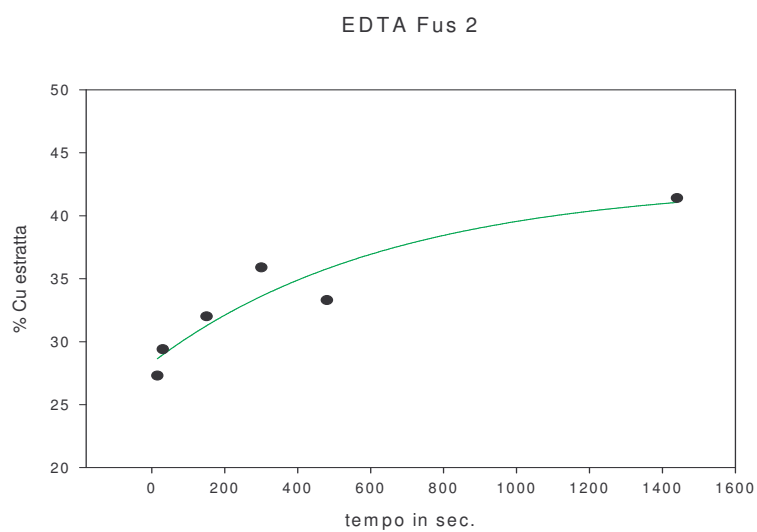



GRAFICO IX. Estrazione di Ni con EDTA in funzione del tempo

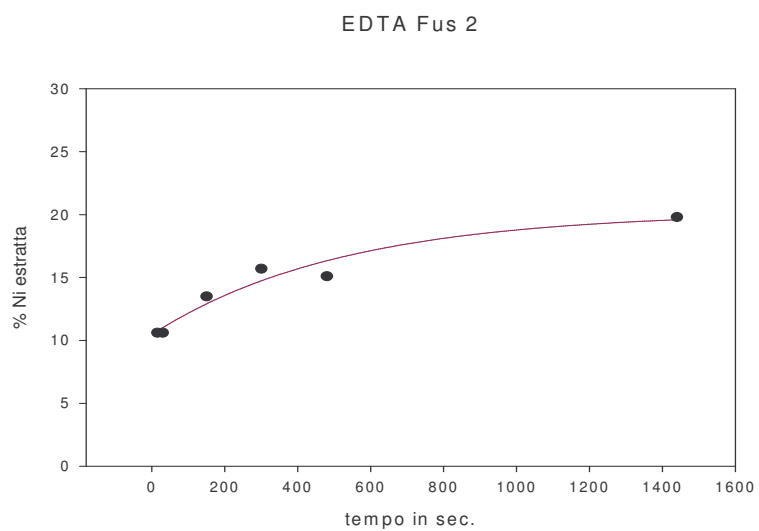



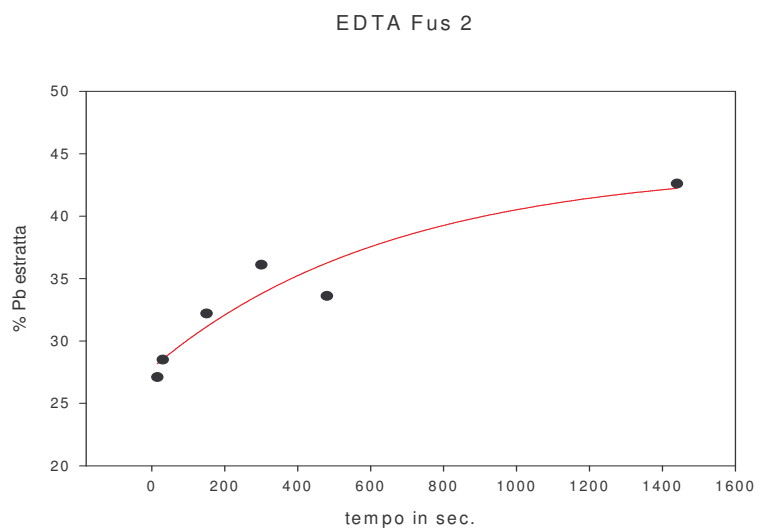
GRAFICO X. Estrazione di Pb con EDTA in funzione del tempo

L'equazione applicata è Y = **a** + **b**(1-e-k2t), in cui il parametro **a** viene individuato come il contenuto di metallo nella frazione labile e, quindi, può essere relazionato alle percentuali di metallo estratte nei primi step dell'estrazione sequenziale (ipotesi che a = % step A + % step B).

Tabella 40. Parametri cinetici di Cd, Cu, Ni e Pb estratti con EDTA

Parametri cinetici	**Cd**	**Cu**	**Ni**	**Pb**
a	85.0	28.3	10.5	27.8
b	9.6	14.3	9.7	16.2
k	0.0017	0.0015	0.0019	0.0015

- a: contenuto di metallo nella frazione labile
- b: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- k: costante cinetica associata.

Tabella 41. Percentuali di Cd, Cu, Ni e Pb estratti nei 3 step dell'estrazione sequenziale BCR

Step BCR	**Cd**	**Cu**	**Ni**	**Pb**
% step A	20	1	5	< 1
% step B	51	4	5	18
% step C	20	59	22	39

Il valore di **a** per il cadmio è più alto rispetto a quello degli altri elementi, così come la percentuale estratta nello step A, confermando che il Cd è l'elemento, tra quelli presi in esame, che presenta una maggiore mobilità.
Confrontando i dati ottenuti, è possibile riscontrare una forte correlazione tra i valori di **a** e le percentuali estratte nei primi due step dell'estrazione sequenziale, soprattutto per quanto riguarda cadmio e nichel. Per il cromo ed il piombo, la correlazione è differente: è come se il valore di **a** fosse dato dalla somma delle percentuali estratte nello step A, nello step B e anche parte dello step C. Ciò può essere spiegato considerando che la frazione ossidabile della BCR (step C) estrae i metalli legati alla sostanza organica ed ai solfuri: il contenuto di metalli nella frazione labile (**a**) comprenderà i metalli estratti nella frazione scambiabile, facilmente riducibile e, per alcuni elementi, anche una parte considerevole di quelli legati alla sostanza organica.

6.2 Contaminazione dei sedimenti del lago Lucrino

Per valutare il potenziale rischio tossicologico-ambientale connesso alla contaminazione dei sedimenti del lago Lucrino, è stata applicata una sperimentazione sulla stessa linea di quella adottata per il lago Fusaro (capitolo 6.1).

Nella caratterizzazione della contaminazione del lago Lucrino sono state condotte, sul solo campione 8, anche determinazioni analitiche in parallelo: sul sedimento umido (conservato a 4 °C) e sul campione essiccato all'aria.

Inizialmente è stata condotta una indagine preliminare sul contenuto totale di contaminanti nei sedimenti del lago; i risultati sono riportati nella tabella O, qui di seguito.

Tabella 42. Indagine preliminare sul contenuto totale degli elementi in tre sedimenti del lago Lucrino

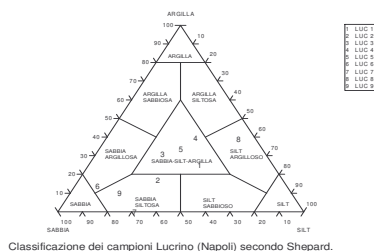
Campioni	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cr
1 Foce	42321	23187	849	36.5	8.41	50.1	135	75.5	30.1
2 Centro	16348	13732	1211	74.7	8.93	106	181	83.3	32.7
3 Canale	29109	25820	2479	52.4	5.38	76.0	165	93.8	33.3
SL-1	62702	63409	2850	32.9	49.1	47.3	225	25.7	119
SL-1 CRM	89000 ind	67400± 1700	3400± 160	30.0± 5.6	44.9± 8.0	37.7± 7.4	223± 10	27.5± 2.9	104± 9

- i valori sono espressi in ppm

I livelli di concentrazione dell'arsenico, che risultano superare significativamente i valori soglia considerati nella tabelle 24 e 25, sono probabilmente da attribuire alla presenza di fluidi geotermici; in ogni caso essendo tale elemento molto tossico è necessario valutarne la mobilità, per poter determinare il rischio che possa entrare nella catena trofica. Anche i livelli di concentrazione del piombo e dello zinco superano i limiti sopra menzionati e, pertanto, anche per questi elementi è fondamentale fare ulteriori indagini per determinarne la biodisponibilità.

6.2.1 Propietà fisiche e chimico-fisiche

Granulometria, pH, carbonati e carbonio organico

Classificazione dei campioni Lucrino (Napoli) secondo Shepard.

Nelle tabelle 43 e 44 sono riportati, in modo esteso, i dati relativi alla granulometria, al contenuto di carbonati e di carbonio organico riferiti ai sedimenti del lago Lucrino.

La tabella 45 mostra gli stessi risultati, in modo più compatto, esplicitandone la media, la deviazione standard e i valori minimi e massimi in modo da renderne più semplice la discussione.

Tabella 43. Granulometria dei sedimenti campionati nel lago Lucrino.

Campione	% SABBIA > 63 μ	% SILT	% ARGILLA < 4 μ
L 1	30	45	25
L 2	51	32	17
L 3	42	27	31
L 4	24	36	40
L 5	33	33	34
L 6	77	9	14
L 7	69	31	0
L 8	7	54	39
L 9	70	20	10

Dalle analisi granulometriche effettuate si evince che i contenuti di silt e di argilla sono abbastanza omogenei in tutti i sedimenti campionati eccetto che per il campione 6, con un contenuto di silt molto basso e il campione 7 in cui la percentuale di argilla è praticamente assente. Il contenuto di sabbia non presenta una chiara distribuzione spaziale, essendoci percentuali molto alte nei sedimenti 6, 7 e 9 che sono stati campionati in prossimità della foce, ma nel caso del campione 8, raccolto lungo la perpendicolare della foce, il contenuto in sabbia è molto basso.

Tabella 44. Contenuto di carbonati e carbonio organico nei sedimenti del lago Lucrino

Campione	% $CaCO_3$	% Carbonio totale	% Carbonio organico
L 1	4,56	3.64	3.04
L 2	5,61	2.89	2.39
L3	6,32	3.39	2.47
L 4	4,91	3.68	2.76
L 5	8,07	3.43	3.19
L 6	5,26	2.64	2.04
L7	6,67	3.54	2.65
L 8	5,96	3.25	2.59
L 9	3,16	4.98	4.34

Le percentuali dei contenuti di carbonati sono alquanto uniformi ed alte in tutti i siti di campionamento, in accordo con i valori di pH misurati in acqua al momento del campionamento (7,42 ÷ 7.72).

Tabella 45. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della granulometria e dei contenuti di carbonati e di carbonio organico.

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Sabbia >63 μ	g kg^{-1}	45	24	7	L 8	77	L 6
Silt	g kg^{-1}	32	13	9	L 6	54	L 8
argilla < 4 μ	g kg^{-1}	23	14	0	L 7	40	L 4
Carbonati	%	5.61	1.39	3.16	L 9	8.07	L5
Carbonio Organico	%	2.82	0.67	2.04	L 6	4.34	L9

I sedimenti del lago Lucrino risultano in prevalenza sabbioso-limosi, con una tessitura da fine a media. I valori minimi e massimi del contenuto di sabbia e di silt risultano opposti: infatti il campione 8 presenta il contenuto più basso di sabbia ma quello più alto di silt; il campione 6, invece, presenta il valore massimo del contenuto di sabbia e il valore minimo per il contenuto di silt. Il contenuto maggiore in argilla è presente nel sedimento campionato in prossimità delle infiltrazioni delle sorgenti termali.

Le percentuali di carbonati variano da 3.16 % nel sedimento 9, quello più vicino allo sbocco a mare, a 8.07 % del campione 5. Il contenuto di carbonio organico presenta una percentuale che varia da un valore minimo di 2.04 % nel campione 6 a quello massimo di 4.34 % nel sedimento 9.

Dai dati ottenuti, è possibile avanzare un ipotesi di circolazione idrodinamica dovuta allo

scambio di acqua con il mare, caratterizzata da maggiore energia verso la zona a sinistra della foce. Infatti una circolazione in senso antiorario, a partire dallo sbocco a mare potrebbe spiegare l'assenza, o comunque il basso contenuto di argilla nei sedimenti 6 e 7, dove per un maggiore dinamismo sedimentano solo le particelle a granulometria maggiore. L'alto contenuto in argilla nel sedimento 8, campionato a centro lago, potrebbe essere spiegato da una maggiore profondità, che riduce l'effetto della idrodinamico e permette il sedimentare delle particelle argillose.
Un altro risultato che potrebbe sembrare anomalo è l'elevata percentuale di carbonio organico proprio nel sedimento campionato vicino lo sbocco a mare (Luc 9): è da sottolineare che tale foce è spesso soggetta ad ostruzione (per accumulo di sabbia e rifiuti) pertanto durante tali periodi può verificarsi un accumulo di sostanza organica.

6.2.2 Contenuto totale degli elementi in traccia

Nella tabella 46 sono mostrati i dati relativi al contenuto totale degli elementi in traccia nei sedimenti campionati nel luglio 2004.

Tabella 46: Contenuto totale determinato mediante l'applicazione della procedura di mineralizzazione

Campione	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cr
L 1	64833	22067	1661	0.360	66.4	14.6	135	218	85.2	32.9
L 2	60587	16056	1201	0,100	17,7	11,98	79,6	106	88,1	14,0
L 3	54053	19494	3005	0,219	37,3	12,80	120	53	155	18,4
L 4	48000	19060	1892	0,365	56,4	13,80	130	180	82,6	20,4
L 5	52016	19283	1412	0,343	53,2	13,21	112	65	95,5	16,8
L 6	56405	16942	1708	0,104	20,8	10,80	97,1	135	80,2	12,8
L 7	56004	23100	1765	0,121	74,8	17,70	184	297	113	33,2
L 8	65270	21911	1947	0.513	70.0	18.7	192	187	67.4	29.9
L 9	64834	22067	1661	0,165	56,4	14,56	135	218	85,2	22,9

- i valori sono espressi in mg kg^{-1}
- nd =lettura non determinata perché la concentrazione in soluzione più bassa del limite di rilevabilità dello strumento.

Come per i sedimenti del lago Fusaro, i contenuti totali degli elementi in traccia, determinati nei sedimenti del lago Lucrino, sono stati confrontati con quelli riportati nella tabella 25 relativi ai criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dal Canale di Venezia (art.4, comma 6 l. 360/91) modificati in funzione dei livelli di background.

Tabella 25: "Criteri di Sicurezza Ambientale per gli Interventi di Escavazione, Trasporto e Reimpiego dei fanghi estratti dal Canale di Venezia (art.4, comma 6 l. 360/91)" MODIFICATA

Elemento	A	A+	B	B+	C
Cadmio	1	1 ÷ 2.5	2.5 ÷ 5	5 ÷ 20	> 20
Rame	40	40 ÷ 60	60 ÷ 80	80 ÷ 400	> 400
Nichel	45	45 ÷ 60	60 ÷ 80	80 ÷ 150	> 50
Piombo	45	45 ÷ 60	60 ÷ 100	100 ÷ 500	> 500
Zinco	200	200 ÷ 300	300 ÷ 400	400 ÷ 3000	> 3000
Arsenico	15	15 ÷ 25	25 ÷ 30	30 ÷ 60	> 60
Cromo	40	40 ÷ 80	80 ÷ 100	100 ÷ 500	> 500

I risultati relativi alle valutazioni sulla concentrazione totale degli elementi sono riportati in

tabella 47; inoltre gli stessi dati sono riportati in tabella 19, classificando elemento per elemento, ogni singolo campione in base alle colonne A, A+, B, B+ e C.

Tabella 47. Suddivisione dei campioni analizzati nelle classi di appartenenza.

Numero Campione	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cr
1	A	B	A	B+	A+	C	A
2	A	A	A	B	A	C	A
3	A	A	A	B+	A	C	A
4	A	A+	A	B+	A	C	A
5	A	A+	A	B+	A	C	A
6	A	A	A	B	A	C	A
7	A	B+	A	B+	A+	C	A
8	A	B+	A	B+	A	C	A
9	A	A+	A	B+	A+	C	A

Tabella 48. Numero di campioni presenti nelle classi di appartenenza, per elemento

Elemento	A	A+	B	B+	C
Cadmio	9	-	-	-	-
Rame	3	3	1	2	-
Nichel	9	-	-	-	-
Piombo	-	-	2	7	-
Zinco	6	3	-	-	-
Arsenico	-	-	-		9
Cromo	9	-	-	-	-

I risultati delle analisi dei contenuti totali dei singoli elementi possono essere così sinteticamente commentati.

- Il cadmio, il nichel e il cromo presentano concentrazioni basse in tutti i campioni, probabilmente rappresentative dei livelli di fondo naturale.
- Il rame e, soprattutto, il piombo presentano livelli di concentrazione superiori ai livelli riferibili al fondo naturale. Si può parlare, in prima approssimazione, di contaminazione significativa, seppur limitata (nelle "immediate vicinanze" dei limiti). Per le valutazioni in termini di rischio tossicologico/ambientale si rimanda all'analisi dei risultati delle estrazioni sequenziali.
- Per lo zinco le concentrazioni sono in genere nei limiti previsti nella colonna A della tabella 16 (o appena più alte). Tali livelli di concentrazione sono probabilmente più alti dei livelli di fondo naturale, ma, comunque, non presentano rischi tossicologico/ambientali.
- L'arsenico, in tutti i sedimenti, ha valori compresi nella colonna C, indicando quindi che i

sedimenti sono fortemente contaminati da tale elemento, sebbene è noto che in presenza di sorgenti termali i livelli di concentrazione di arsenico siano più alti della media. Per le valutazioni in termini di rischio tossicologico/ambientale si rimanda all'analisi dei risultati delle estrazioni sequenziali, che potranno fornirci informazioni sulla forma geochimica in cui si trova tale elemento, permettendo così valutazioni sulla sua mobilità/biodisponibilità.

Nella figura 23 sono mostrate le precedenti considerazioni suddividendo le aree di campionamento in funzione di una valutazione complessiva della "qualità" dei sedimenti effettuata in base alla tabella 47. La classificazione delle aree in funzione della qualità è stata fatta senza prendere in considerazione i livelli di concentrazione totale di arsenico, altrimenti l'intero lago sarebbe dovuto essere classificato come appartenente ad un'area di contaminazione medio-alta, dato che tale elemento, per tutti i campioni, rientra nella colonna C della suddetta tabella. Le valutazione relative a tale elemento sono riportate in seguito, sulla base dei dati ottenuti dall'applicazione della procedura di estrazione sequenziale.

- Colore celeste: buona qualità
- Colore verde: discreta qualità
- Colore giallo: contaminazione medio-bassa
- Colore rosso: contaminazione medio-alta per più di un elemento.

Figura 23. Suddivisione delle aree in funzione della "qualita'"

Come è possibile dedurre dalla figura 23, le principali zone di accumulo sono localizzate nella parte centrale del lago, mentre le zona valutate di "discreta qualità" sono quella in vicinanza delle due strutture che affacciano sul lago (i ristoranti Play Off e la Ninfea). In prossimità dello sbocco a mare e nella zona opposta, caratterizzata tra l'altro dalla presenza di sorgenti termali, ci sono due aree con una contaminazione medio-bassa.
Di seguito, è riportata la tabella 49, che riassume tutti i dati relativi ai contenuti dei contaminanti determinati nei 9 sedimenti campionati nel lago Lucrino.

Tabella 49. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della concentrazione totale degli elementi in traccia relativi ai 9 campioni di sedimento.

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Al	mg kg^{-1}	58000	6234	48000	L 4	65270	L 8
Fe	mg kg^{-1}	19998	2459	16056	L 2	23100	L 7
Mn	mg kg^{-1}	1806	505	1201	L 2	3005	L 3
Cd	mg kg^{-1}	0.254	0.146	0.10	L 2	0.513	L 8
Cu	mg kg^{-1}	50.3	20.7	17.7	L 2	74.8	L 7
Ni	mg kg^{-1}	14.2	2.6	10.8	L 6	18.7	L 8
Pb	mg kg^{-1}	132	36.8	79.6	L 2	192	L 8
Zn	mg kg^{-1}	162	79.5	53	L 3	297	L 7
As	mg kg^{-1}	95	25.7	67.4	L 8	155	L 3
Cr	mg kg^{-1}	22	7.9	12.8	L 5	33.2	L 7

Nella Tabella 49 sono riassunti i risultati dell'analisi del contenuto totale di Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As e Cr nei sedimenti del lago. La maggior parte dei sedimenti presentano i valori minori di concentrazione nel campione L 2; i valori massimi si hanno in differenti campioni per differenti elementi e precisamente nei sedimenti L 3, L 7 e L 8, campionati a centro lago (L 7 e L 8) e lungo la sponda opposta alla foce (L 3).

6.2.3 Percentuali degli elementi in traccia nelle diverse fasi (geo)chimiche

Per i sedimenti del lago Lucrino è stata applicata la procedura BCR a tre step modificata, a tutti i campioni, essendo di numero inferiore rispetto a quelli campionati nel lago Fusaro. Inoltre, tale procedura modificata è stata applicata determinando solo gli step A, step B e step C utilizzando i rispettivi estraesti, mentre la frazione residuale è stata ricavata per sottrazione dalla concentrazione totale, ottenuta con la procedura di mineralizzazione, delle somme delle concentrazioni degli elementi associati alle tre frazioni: scambiabile/carbonatica, facilmente riducibile e quella ossidabile (corrispondenti ai tre step A, B, C).

CADMIO

Tabella 50. Percentuali di Cd nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

Campione	Totale ppm	% step A	% step B	% step C	% residuo
L 1	0,421	38	25	13	24
L 2	0,654	58	7	3	32
L 3	0,749	57	8	5	30
L 4	0,701	73	13	3	11
L 5	0,373	48	12	3	37
L 6	0,197	53	26	5	16
L 7	0,238	52	18	4	26
L 8	0,583	42	32	4	22
L 8 umido	0,537	34	43	18	5
L 9	0,247	38	20	21	21

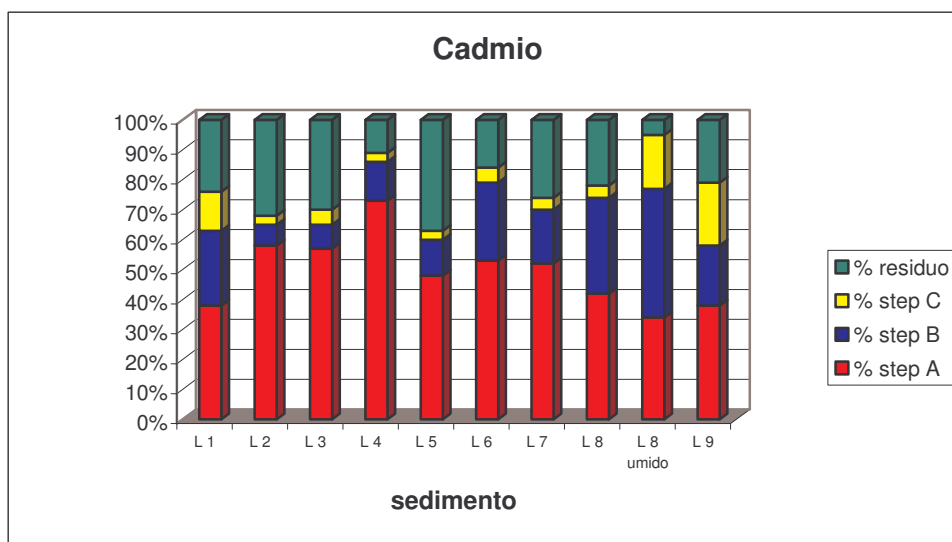
GRAFICO XI. Percentuali di Cd nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

RAME

Tabella 51. Percentuali di Cu nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

Campione	Totale ppm	% step A	% step B	% step C	% residuo
L 1	59,8	6	18	41	35
L 2	35,4	6	30	8	56
L 3	40,5	4	28	29	39
L 4	59,4	6	30	12	52
L 5	56,7	6	34	44	16
L 6	26	6	33	25	36
L 7	31,4	4	35	9	52
L 8	74,1	6	25	33	36
L 8 umido	73,2	1	13	< 1	86
L 9	50,5	6	15	35	44

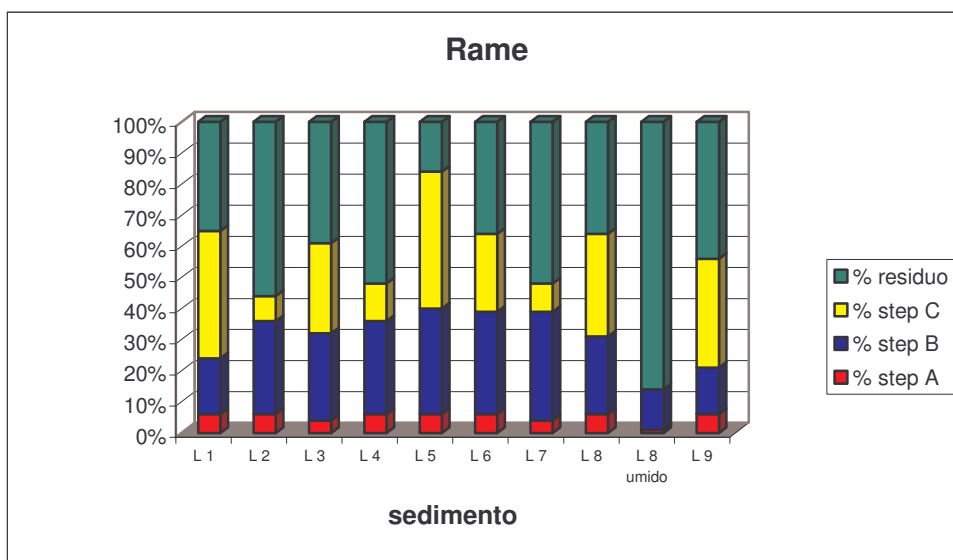
GRAFICO XII. Percentuali di Cu nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

NICHEL

Tabella 52. Percentuali di Ni nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

Campione	Totale ppm	% step A	% step B	% step C	% residuo
L 1	29	6	15	20	59
L 2	27,1	8	16	2	74
L 3	22,6	6	21	12	61
L 4	18,4	9	23	12	56
L 5	26,5	5	10	14	71
L 6	36,1	7	13	6	74
L 7	23,7	7	21	4	68
L 8	31,4	7	13	12	68
L 8 umido	15,5	11	19	1	69
L 9	44,8	6	10	6	78

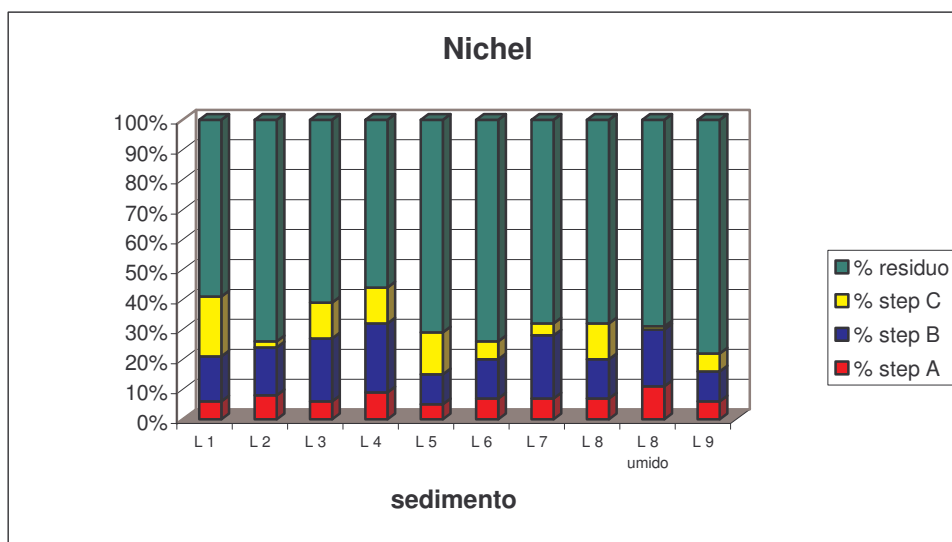
GRAFICO XIII. Percentuali di Ni nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

PIOMBO

Tabella 53. Percentuali di Pb nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

Campione	Totale ppm	% step A	% step B	% step C	% residuo
L 1	174	< 1	35	6	59
L 2	129	1	45	3	51
L 3	140	2	47	4	47
L 4	148	2	53	4	41
L 5	124	1	58	5	36
L 6	102	1	33	3	63
L 7	115	2	44	2	52
L 8	186	1	55	1	43
L 8 umido	195	4	43	< 1	53
L 9	121	1	42	11	46

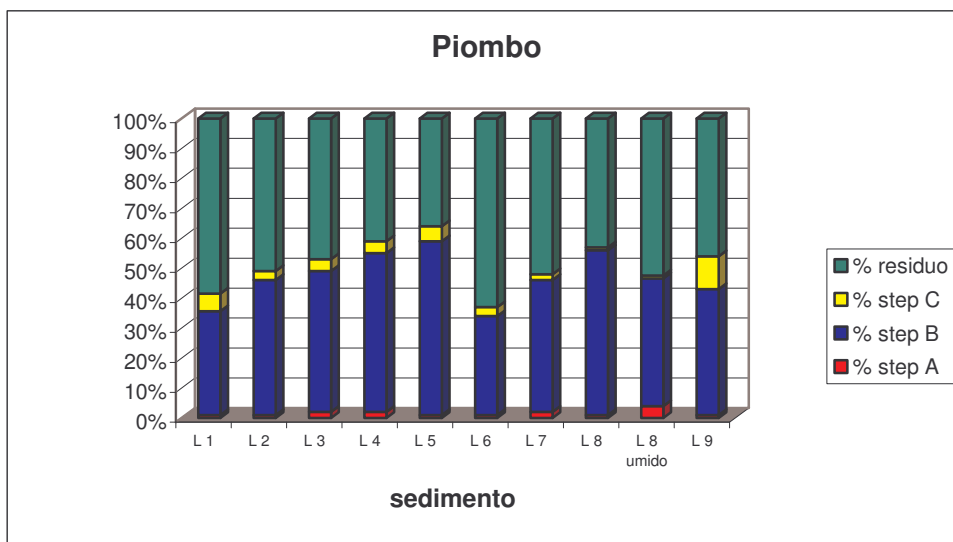
GRAFICO XIV: Percentuali di Pb nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

ZINCO

Tabella 54. Percentuali di Zn nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

Campione	Totale ppm	% step A	% step B	% step C	% residuo
L 1	273	18	20	7	55
L 2	219	11	20	2	67
L 3	211	13	23	6	58
L 4	236	20	25	2	53
L 5	210	15	25	8	52
L 6	161	11	16	6	67
L 7	184	13	24	2	62
L 8	314	20	28	9	43
L 8 umido	294	15	33	< 1	52
L 9	214	19	22	5	54

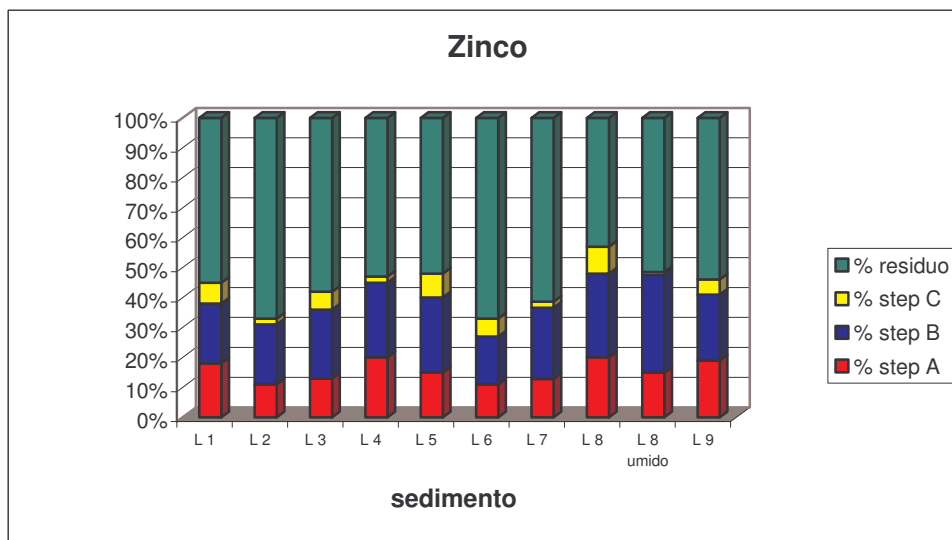
GRAFICO XV. Percentuali di Zn nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

ARSENICO

Tabella 55. Percentuali di As nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

Campione	Totale ppm	% step A	% step B	% step C	% residuo
L 1	77,7	5	27	11	57
L 2	143	6	31	10	53
L 3	139	5	50	7	38
L 4	76	5	50	8	37
L 5	83,3	7	38	12	43
L 6	78,2	3	30	10	57
L 7	78,9	4	39	7	50
L 8	81,6	6	40	12	42
L 8 umido	70,5	10	37	< 1	53
L 9	60,1	3	22	15	60

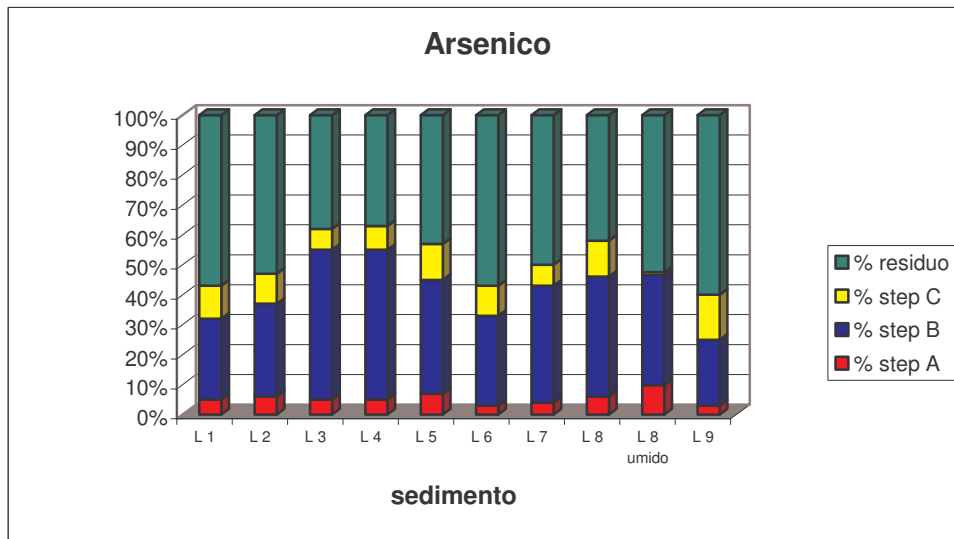
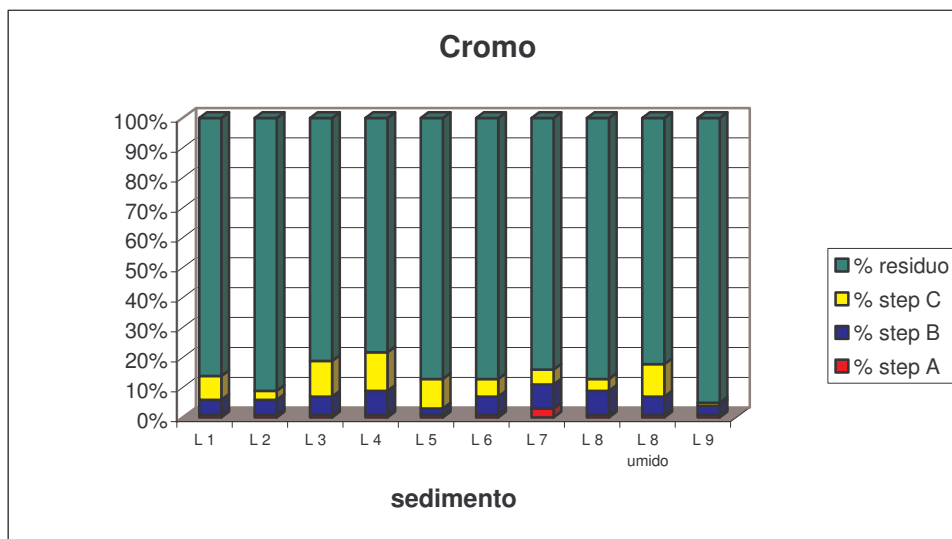
GRAFICO XVI. Percentuali di As nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

CROMO

Tabella 56. Percentuali di Cr nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

Campione	Totale ppm	% step A	% step B	% step C	% residuo
L 1	50,8	< 1	5	8	87
L 2	38	< 1	5	3	92
L 3	41,4	< 1	6	12	82
L 4	28,8	< 1	8	13	79
L 5	48,4	< 1	2	10	88
L 6	70,4	< 1	6	6	88
L 7	47,5	3	8	5	84
L 8	43	< 1	8	4	88
L 8 umido	33	< 1	6	11	83
L 9	80	< 1	3	1	96

GRAFICO XVII. Percentuali di Cr nei tre step della procedura BCR sui 9 sedimenti del lago Lucrino

Qui di seguito sono analizzati i risultati ottenuti per ogni singolo elemento.

Cadmio

Il cadmio è presente in misura maggiore nella frazione scambiabile e carbonatica (step A), rispetto alla percentuale presente nelle frazioni associabili agli altri step (B, C e residuo). Questi risultati sono in accordo con il "normale comportamento" del cadmio la cui presenza è generalmente riconducibile ad apporti antropici.

Nella frazione residuale, le percentuali sono comprese nell'intervallo tra il 20 ed il 30 %, solo i campioni 4 ed 8 (umido) hanno percentuali inferiori pari, rispettivamente, al 11 e al 5 %. Ciò indica che una parte, seppur piccola, del cadmio presente deriva dalla struttura di base della roccia madre.

Lo "step A" presenta percentuali di cadmio superiori al 50 % in 5 campioni, tra essi quello con la percentuale maggiore è il sedimento L 4 con un valore del 73 %. D'altra parte, visto che la concentrazione "totale" del cadmio rientra negli intervalli di concentrazione di un "sedimento non contaminato", queste anomalie, dal punto di vista del rischio ambientale, non sono particolarmente rilevanti.

Rame

Il rame è ben distribuito tra la "frazione facilmente riducibile", la frazione associata ai composti organici e solfuri ed il residuo: la sua presenza è pertanto dovuta ad apporti antropici e, in misura significativa, all'erosione e sedimentazione delle rocce del bacino.

L'elemento risulta presente, in media, per circa il 35-55 % nel residuo. Nel solo campione L 8 (umido) la percentuale nella frazione residuale è significativamente più alta (86 %) mentre nel campione L 5 risulta più bassa della media (16 %).

La frazione scambiabile e carbonatica (step A) è caratterizzata da basse percentuali, 1 % per il sedimento L 8 (umido) e comprese tra 4 e 6 % per tutti gli altri campioni.

La frazione facilmente riducibile (step B) presenta percentuali comprese tra il 13 e il 35 %. L'elemento risulta presente nell'intervallo del 25 ÷ 44 % nella frazione ossidabile, i campioni 2, 4 e 7 hanno percentuali più basse (rispettivamente 8, 12 e 9 %) della media mentre il campione L 8 (umido) ha una percentuale inferiore all'unità. Anche per questo elemento, a causa della sua significativa presenza nella frazione ossidabile, il rischio ambientale, comunque basso perché sono relativamente basse le concentrazioni totali nei vari campioni, è legato alla variazione degli equilibri ossido-riduttivi che può avvenire nell'ambiente in cui si trova il sedimento.

Nichel

Il nichel è presente soprattutto nella frazione residuale: anche questa situazione, per quanto già detto precedentemente, è nella norma. Relativamente alle altre frazioni, l’elemento è generalmente presente in percentuale poco maggiore nello step B e con minore omogeneità in quello C.

La frazione residuale è caratterizzata da percentuali molto alte, comprese tra il 56 e il 78 %. Questi dati, uniti al fatto che le concentrazioni "totali" dell'elemento sono in tutti i campioni basse e riconducibili ai livelli di fondo naturale, evidenziano l'assenza di rischi per l’ambiente e per l’uomo.

Piombo

Il piombo è presente significativamente nella frazione residuale e, anche se in misura minore, nella frazione facilmente riducibile.

Nel residuo, i campioni hanno tutti un comportamento simile con percentuali comprese tra il 41 % e il 63 %, solo il sedimento L 5 ha percentuali più basse.

Lo step B, come già detto, presenta percentuali di estrazione molto alte, vicine al 50 % in tutti i campioni. Le percentuali estratte negli step A e C risultano invece trascurabili, ad eccezione del sedimento L 9, con una percentuale nello step C pari all’11 %. Sulla base delle concentrazioni "totali", che sembrano comunque significativamente più alte del fondo naturale, si può stimare un apporto antropico dell'ordine del 50-60 % rispetto al totale.

Zinco

Lo zinco è ben distribuito tra le varie fasi e il residuo: ciò suggerisce che la presenza di tale elemento è dovuta sia al fondo naturale sia ad apporti antropici.

La percentuale dell'elemento nella frazione residuale è in genere superiore o uguale al 50 %. Negli step A e B le percentuali sono pressocchè uniformi; nello step C, invece, i campioni L 2, L 7 e L 8 (umido) hanno percentuali trascurabili e i restanti sedimenti presentano livelli leggermente superiori (5 ÷ 9).

Arsenico

L’arsenico presenta un comportamento simile al piombo, con percentuali più elevate negli step B e nel residuo, indicando quindi che la presenza di tale elemento è dovuta sia al fondo naturale (determinato da fluidi geotermici e successiva mineralizzazione) sia ad apporti antropici.

L’arsenico nella fase residuale presenta percentuali comprese tra il 37 % e il 60 %.

Lo step B, come già detto, presenta percentuali di estrazione alte, comprese tra il 22 e il 50 %, indicando che la presenza di tale elemento è fortemente influenzata dagli ossidi ed idrossidi di ferro e manganese.

<u>Cromo</u>

Il cromo presenta un comportamento simile in tutti i campioni. È presente essenzialmente nella frazione residuale. Nel residuo le percentuali sono anche superiori al 90 %: tale situazione, che rientra nella "norma" poiché il cromo è generalmente associabile alla struttura di base della roccia madre, riduce il rischio dal punto di vista ambientale.

La frazione scambiabile e carbonatica (step A) contiene percentuali dell'elemento inferiori all'1 % (solo per il campione L 7 è pari al 3 %).

Le frazioni facilmente riducibile ed ossidabile presentano percentuali basse ma non trascurabili, soprattutto per quanto riguarda lo step C: nello step B le percentuali sono più uniformi e comprese tra 5 e 8 % eccetto che per due sedimenti, L 5 ed L 9 che hanno percentuali inferiori (2 e 3 %, rispettivamente). Per la frazione ossidabile è possibile distinguere due gruppi: il primo che comprende i campioni L2, L6, L7, L 8 ed L 9, con percentuali più basse (1 ÷ 6 %), i restanti sedimenti con livelli leggermente più alti.

Come per il rame, il rischio legato alla presenza di tale elemento nella frazione ossidabile è funzione degli equilibri ossidoriduttivi dell'ambiente in cui si trova il sedimento.

Le tabelle riportare di seguito riassumono i risultati ottenuti dall'applicazione della procedura di estrazione sequenziale BCR relativa al Cu, Pb, Zn e As.

Tabella 57. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della concentrazione degli elementi in traccia relativi allo STEP A

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Cu	mg kg^{-1}	2.58	1.17	0.942	L 8 umido	4.4	L 8
Pb	mg kg^{-1}	2.21	2.05	0.714	L 9	7.8	L 8 umido
Zn	mg kg^{-1}	36.6	13.9	17.5	L 6	62.1	L 8
As	mg kg^{-1}	4.75	1.99	1.79	L 9	7.87	L 2

Tabella 58. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della concentrazione degli elementi in traccia relativi allo STEP B

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Cu	mg kg^{-1}	12.4	4.24	7.62	L 9	19.4	L 5
Pb	mg kg^{-1}	65.6	19.4	34	L 6	102	L 8
Zn	mg kg^{-1}	55.8	21.1	25.5	L 6	95.6	L 8 umido
As	mg kg^{-1}	33.1	15.7	13.2	L 9	70.1	L 3

Tabella 59. Media, deviazione standard, valori minimi e massimi della concentrazione degli elementi in traccia relativi allo STEP C

Variabile	Unità di misura	Media	Deviazione standard	minimo		massimo	
				valore	campione	valore	campione
Cu	mg kg^{-1}	12.2	9.83	0.1	L 8 umido	24.8	L 5
Pb	mg kg^{-1}	5.13	4.05	0.1	L 8 umido	13.8	L 9
Zn	mg kg^{-1}	10.9	8.56	0.1	L 8 umido	27.5	L 8
As	mg kg^{-1}	8.14	3.80	0.1	L 8 umido	14.6	L 2

In funzione delle tabelle 47 e 48, il rame, il piombo, lo zinco e l'arsenico sono gli elementi che in un numero maggiore di campioni presentano concentrazioni significativamente superiori a quelle di "background naturale" (*Durand et al., 2004; Aiuppa et al., 2003*).

I contenuti estratti nello step A presentano i valori minimi per il piombo e l'arsenico nel campione L 9, situato vicino la foce a mare, mentre quelli massimi nei sedimenti L 8 (per il Cu, Pb e Zn) e L 2 (per l'As): ciò è in linea con quanto detto riguardo alla classificazione delle aree in funzione della qualità (figura 23). Il sedimento L 8 presenta una contaminazione medio-alta in funzione del contenuto totale mentre il sedimento L 2 era stato classificato come rientrante in una zona di "discreta qualità" senza tener conto del contenuto di arsenico, pertanto il rischio tossicologico-ambientale ad essi associato, dovuto alla presenza dei suddetti contaminanti, è da tenere sotto controllo nelle valutazioni sulla contaminazione, dato che gli elementi considerati sono rilasciati facilmente dal sedimento (per passare alla fase acquosa).

Nella frazione facilmente riducibile (step B), i sedimenti con i contenuti più alti degli elementi estratti sono L 8 (per il Pb e lo Zn), L 5 (per il Cu) ed L 3 per l'arsenico. Proprio riguardo a quest'ultimo elemento, che come è stato già abbondantemente detto ha un contenuto totale sostanzialmente elevato per la matrice considerata, può essere pericoloso dal punto di vista tossicologico-ambientale poiché, avendo delle elevate percentuali di estrazioni anche nello step B, può essere facilmente rilasciato nella fase acquosa per variazioni di pH, che possono verificarsi in natura.

Nello step C, il contenuto maggiore di arsenico si riscontra ancora nel campione L 2: per tale sedimento il potenziale rischio tossicologico-ambientale è legato alle variazioni degli equilibri ossido-riduttivi che possono verificarsi in natura.
Le precedenti osservazioni relative all'arsenico suggeriscono che nella zona che comprende i siti di campionamento L 2 ed L 3 con molta probabilità c'è stata una fonte di contaminazione dell'elemento di origine antropica.

6.2.4 Risultati della procedura mineralizzazione e della procedura di estrazione sequenziale BCR a tre step sui CRM utilizzati

Per valutare le prestazioni di laboratorio nelle applicazioni della procedura di mineralizzazione, sono stati utilizzati materiali di riferimento, in cui i contenuti degli elementi in traccia sono certificati: i valori, media di 3 ripetizioni, ottenuti durante le sperimentazioni (in nero) sono confrontati con quelli certificati dai laboratori di riferimento. I risultati ottenuti, presentati nella tabella che segue, possono essere considerati soddisfacenti ed in linea con quelli certificati o raccomandati.

Tabella 60. Risultati (media di tre ripetizioni) ottenuti da laboratori certificati sui Materiali di Riferimento SL-1, BCSS-1 e PACS-1 realtivi al contenuto totale di (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As e Cr)

Campione	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cr
SL-1	64827	61374	3375	0.250	34,2	47,9	35,4	250	25,7	122
SL-1 CRM	89000 ind	67400 ± 1700	3400 ± 160	0.260 ± 0.050	30,0 ± 5,6	44,9 ± 8,0	37.7 ± 7.4	223 ± 10	27.5 ± 2.9	104 ± 9
BCSS-1	52254	30573	213	0.265	18,9	55,5	18,6	184	19,1	101
BCSS-1 CRM	62608 ± 2170	32837 ± 979	229 ± 15	0,25 ± 0,04	18,5 ± 2,7	55,3 ± 3,6	22,7 ± 3,4	119 ± 12	11,1 ± 14	123 ±14
PACS-1	56118	44568	436	1.559	460	41,1	439	1001	249	99,7
PACS-1 CRM	64752 ± 1164	48680 ± 839	470 ± 12	2,38 ± 0,20	452 ± 16	44,1 ± 2,0	404 ± 20	824 ± 22	211 ± 11	113 ± 8

- i valori sono espressi in ppm

Per controllare le prestazioni dell'operatore e del laboratorio nell'esecuzione della procedura BCR è stata eseguita l'analisi di estrazione sequenziale sul materiale certificato "CRM-601 Lake Sediment". I risultati ottenuti, presentati nella tabella che segue, possono essere considerati soddisfacenti e perfettamente in linea con quelli generalmente conseguiti nell'applicazione di

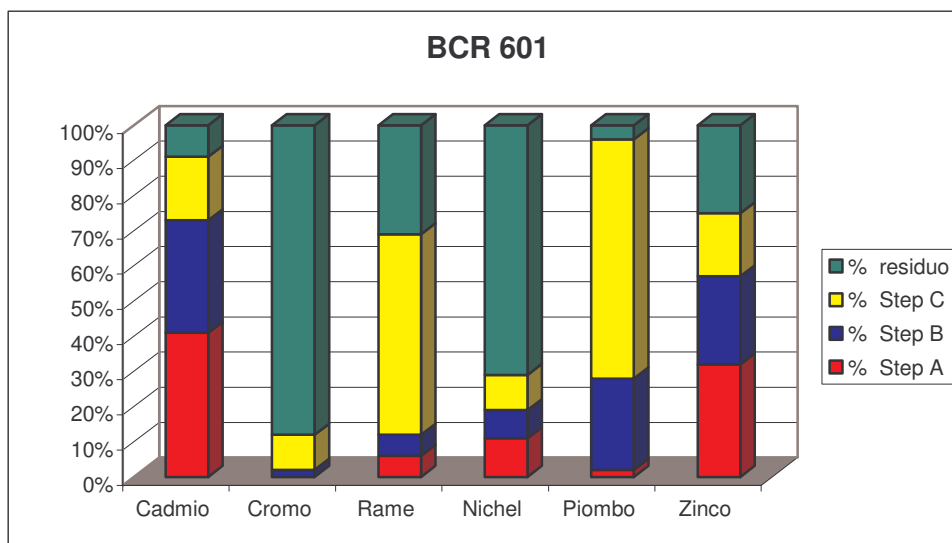
questa complessa procedura (ancora in fase di ottimizzazione e standardizzazione) da laboratori "esperti" nell'analisi di elementi in traccia.

Tabella 61. Risultati (media di tre ripetizioni) ottenuti dal laboratorio sul materiale certificato CRM-601, applicando la procedura di estrazione sequenziale a "tre step" del BCR.

Elemento	Step A Valore certificato	Step A Valore trovato	Step B Valore certificato	Step B Valore trovato	Step C Valore certificato	Step C Valore trovato
Cadmio	4,14 ± 0,23	4,23 ± 0,01	3,08 ± 0,17	3,2 ± 0,06	1,83 ± 0,2	1,83 ± 0,05
Cromo	0,36 ± 0,04	0,31 ± 0,05	1,43 ± 1 **	2,47 ± 0,30	18,3 ± 4,47 **	19,91 ± 0,61
Rame	8,32 ± 0,73 *	11.09 ± 0.53	5,69 ± 3,2 **	5,73 ± 2,00	116 ± 26 **	125,23 ± 2,23
Nichel	8,01 ± 0,73	9.45 ± 0,2	6,05 ± 1,09	7,50 ± 0,09	8,55 ± 1,04	8,01 ± 0,51
Piombo	2,68 ± 0,35	2,66 ± 0,3	33,1 ± 10,1 *	47,69 ±0,60	109 ± 13	124 ± 4
Zinco	264 ± 5	270 ± 2	182 ± 11	207 ± 1	137 ± 30 **	146 ± 9

Le concentrazioni sono espresse in mg/kg. * valore indicativo; ** non certificato (media di alcuni laboratori).

Considerando lo "stato dell'arte" nel campo delle estrazioni sequenziali, non tutti gli elementi sono stati certificati dal BCR nel materiale di riferimento. Questo significa che i dati dei laboratori (internazionali e ad elevato grado di qualificazione) non erano in sufficiente accordo e testimonia la difficoltà e la necessità di ulteriori studi per la standardizzazione. D'altra parte l'informazione principale che si intende ottenere con questa procedura è una informazione quali/quantitativa sulla distribuzione dei singoli elementi tra le varie fasi corrispondenti ai tre step di estrazione e nella la frazione residuale (che fornisce una valutazione della "percentuale" dell'elemento legata alla struttura di base e contenente i principali minerali derivanti dalla disgregazione della roccia madre del sedimento.

GRAFICO XVIII. Distribuzione degli elementi studiati negli step della procedura BCR applicata al CRM 601

Il sedimento che costituiva il materiale di riferimento certificato può sostanzialmente essere definito come un sedimento a significativo livello di contaminazione. I livelli di concentrazione degli elementi in traccia presi in considerazione (tutti di interesse tossicologico/ambientale ed in tal senso classificabili come "metalli pesanti"), sono significativamente alti (in particolare ciò vale per cadmio, rame, piombo e zinco, ma anche, seppure in misura minore, per cromo e nichel).

Le percentuali di distribuzione tra le varie fasi e nel residuo consentono interessanti considerazioni. Nichel e cromo sono per i 3/4 presenti nel residuo: tale situazione è molto frequente, essendo questi elementi legati generalmente alla struttura di base (contenente i principali minerali derivanti dalla disgregazione della roccia madre): in tal senso, da un punto di vista della mobilità di questi elementi, anche concentrazioni totali piuttosto elevate potrebbero essere considerate poco rilevanti dal punto di vista del "rischio ambientale". Inoltre, in questi casi, è probabile che gli stessi livelli di concentrazione siano riferibili al "background" naturale (livelli di "fondo naturale").

Cadmio (elemento ad elevata tossicità) e zinco sono ben distribuiti tra le varie fasi ed il residuo (il cadmio è scarsamente presente nella frazione residuale ed anche ciò costituisce la "norma", essendo questo elemento in genere dovuto ad apporti antropici e presente a bassi livelli nelle rocce). Si può pertanto ritenere che livelli alti di concentrazione di questi elementi (è questo il caso del sedimento utilizzato per la produzione del materiale di riferimento), ed in particolare ciò vale per il cadmio, possono essere considerati rilevanti dal punto di vista del "rischio ambientale".

Rame e piombo sono significativamente presenti nella frazione "ossidabile" corrispondente allo step C di estrazione. Questo significa che il "rischio ambientale" riferibile alla presenza di questi elementi a significativi livelli di concentrazione nel sedimento (è ancora questo il caso del sedimento utilizzato per la produzione del materiale di riferimento) è essenzialmente regolato dalle condizioni ossidoriduttive dell'ambiente acquatico nel quale il sedimento si trova.

6.2.5 Effetto dell'essiccamento sulla speciazione degli elementi in traccia

Come già spiegato precedentemente, le estrazioni sequenziali si basano sull'uso di una serie di reagenti capaci di dissolvere determinate fasi (geo)chimiche, lisciviando i metalli in traccia ad esse associate che passano così in soluzione. In teoria, ognuno degli step di estrazione dissolve specifiche fasi nelle quali sono precipitati o adsorbiti, determinando così una "speciazione" basata sulla distribuzione dei metalli nei lisciviati. Per questo, tali procedure sono oggetto di critiche perché ad esse sono associate numerose limitazioni che non permettono di valicare compiutamente i risultati ottenuti dalla loro applicazione (*Peltier et al., 2005*). Questi metodi sono spesso considerati soggetti ad artefatti, soprattutto quando applicati a sedimenti anossici: ad esempio, le estrazioni sequenziali possono sottostimare significativamente le frazioni di metallo associate ai solfuri, nello step C, poiché parte di queste possono essere già estratte nello step B, in cui si ha l'estrazione degli ossidi di ferro e manganese. Su tali sedimenti dovrebbero essere, quindi, accoppiati altri approcci complementari per la "speciazione" dei metalli.
Le accuse alle estrazioni sequenziali sono principalmente due: la prima riguarda la possibile ridistribuzione dei metalli solubilizzati in altre fasi del sedimento, che può determinare un apparente aumento delle concentrazioni dei metalli in successive frazioni a spese delle precedenti. La seconda riconducibile alla parziale o completa dissoluzione del metallo nello step di procedura che precede quello specifico della fase alla quale è associato: l'esempio tipico è la dissoluzione di parte dei solfuri (più "volatili" o "meno stabili") già nello step B. Analoghe considerazioni possono riguardare la sostanza organica (*Peltier et al., 2005; Wallmann et al., 1993*). Altri problemi possono derivare dalla "storia" del campione dal campionamento all'analisi. In genere il campione, indipendentemente dalle precedenti condizioni di conservazione, viene essiccato a temperature modeste (40-60 °C) in stufa o all'aria in tempi più lunghi. In queste condizioni possono certamente avvenire nel sedimento modificazioni chimico-fisiche, in particolare di tipo ossido-riduttivo. Questi problemi sono particolarmente evidenti per i sedimenti anossici; pertanto è stato messo a confronto il comportamento, applicando la

procedura di estrazione sequenziale BCR, del sedimento L 8, diviso in due aliquote, una essiccata all'aria e l'altra conservata umida (congelata poi conservata a 4 °C) e poi sottoposte alla procedura di estrazione sequenziale operando in "glove box" sotto corrente di azoto.
Nelle tabelle e nei grafici riportati qui di seguito sono messi a confronto i risultati ottenuti per

Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As e Pb su tali sedimenti.

Tabella 62. Confronto delle percentuali estratte negli step A, B, C, residuo e il contenuto totale, espresso in ppm, per il sedimento L8 (secco ed umido)

Step	**Cd**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**As**	**Cr**
Step A (L 8)	42	6	7	1	20	6	0,2
Step A (L 8umido)	34	1	11	4	15	10	0,3
Step B (L 8)	32	25	14	55	28	40	8
Step B (L 8umido)	43	13	19	43	33	37	6
Step C (L8)	4	33	12	1	9	12	4
Step C (L 8umido)	19	0	1	0,1	0,0	0,1	11
Residuo (L 8)	22	36	68	43	43	43	88
Residuo (L 8umido)	5	86	69	53	52	53	83
Totale L8	0,583	74,1	31,4	186	314	81,6	42,5
Totale (L 8umido)	0,537	73,2	15,5	195	294	70,5	32,5

GRAFICO XIX. Confronto dei dati relativi allo step A per il sedimento L8 (secco ed umido)

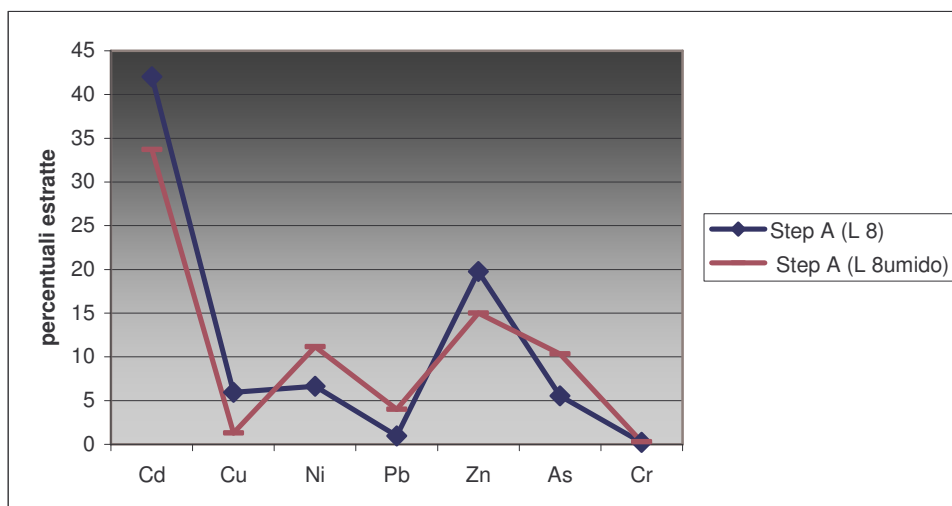



GRAFICO XX. Confronto dei dati relativi allo step B per il sedimento L8 (secco ed umido)

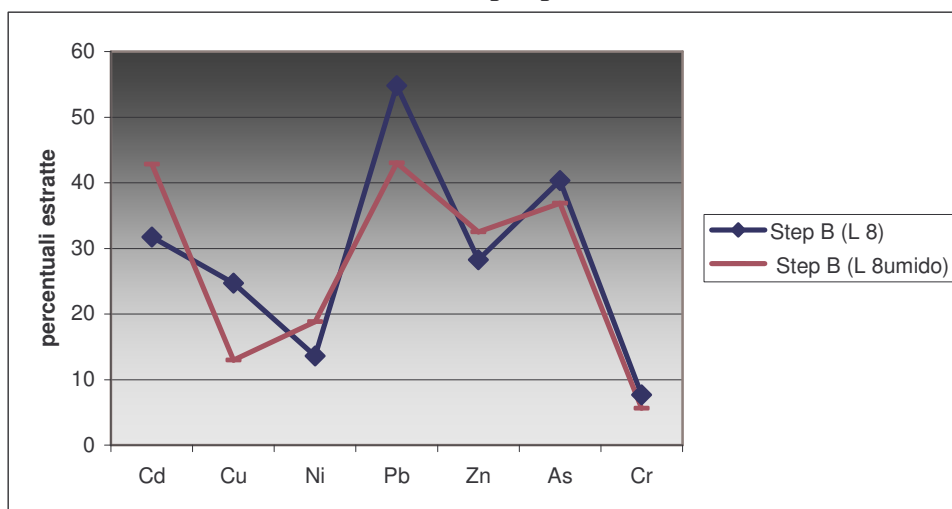
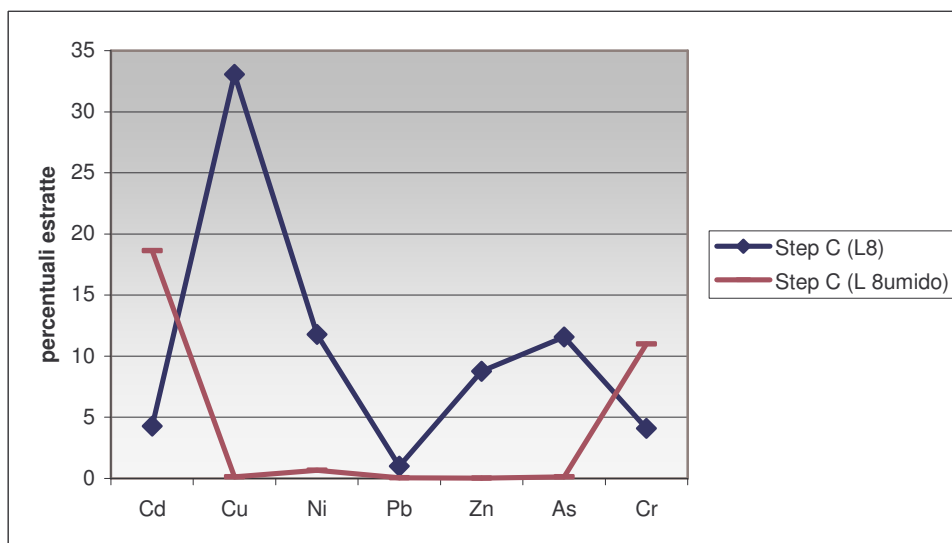



GRAFICO XXI. Confronto dei dati relativi allo step C per il sedimento L8 (secco ed umido)

Come si nota dalla tabella 62 e dalle figure, nello step A non ci sono differenze significative nelle percentuali estratte tra il campione seccato e quello estratto umido. Per quanto riguarda lo zinco e l'arsenico, si può notare che lo step C si riduce nel sedimento umido, quasi fino a scomparire, determinando un aumento invece della percentuale estratta in tutte le altre frazioni per lo zinco e soprattutto nella frazione residuale per l'arsenico. Per il cadmio, sempre nel campione L 8 (umido) si ha un aumento della percentuale nello step legato agli ossidi di ferro e manganese a discapito, non come ci si poteva aspettare dello step C, ma del residuo. Per quanto riguarda il nichel, le distribuzioni degli elementi nel sedimento secco ed umido conservano

andamenti simili, eccetto che per lo step C infatti tale frazione tende a scomparire nel sedimento umido. Il dato anomalo è invece il contenuto totale dell'elemento nei due sedimenti: la significativa differenza può essere spiegata solo da una non perfetta rappresentatività del sedimento umido, sub-campionato nel "glove box" sotto atmosfera di azoto.
In conclusione, la prova effettuata ha confermato che la modificazione del campione prima della procedura di estrazione sequenziale può provocare differenze nei risultati. Alcune di queste differenze possono avere spiegazioni semplici (diminuzione della percentuale estratta nello step C per Cu, Ni, Zn e As. Altre modificazioni sono molto più difficilmente spiegabili e possono essere riassunte come una generale ridistribuzione nelle varie fasi.

6.2.6 Valutazione della mobilità mediante approccio cinetico

I test di lisciviazione sono stati effettuati su 3 sedimenti: L1, L8 e L9, considerati i più rappresentativi dell'intero specchio di acqua: L1 è campionato nella zona caratterizzata dalla presenza di una macchia opaca sulla superficie dell'acqua, forse per la presenza di zolfo, L 8 è il sedimento campionato nella zona più profonda del lago mentre L9 è quello situato nelle vicinanze della foce.
Gli aspetti cinetici sono stati valutati dall'applicazione di tre tipi di agenti liscivianti: EDTA ed Acido Acetico, come per i sedimenti del lago Fusaro, in più per i sedimenti del lago Lucrino sono state fatte delle prove anche con l'Ossalato di Ammonio acido.
L'acido acetico e l'EDTA sono agenti liscivianti in grado di "estrarre" i metalli associati alle diverse frazioni presenti in un sedimento, mentre l'ossalato di ammonio è capace di solubilizzare i composti a scarso ordine cristallino del ferro, dell'alluminio e del silicio.
In particolare, l'acido acetico permette l'estrazione dei metalli in forma ionica associati alla frazione carbonatica e a quella scambiabile o legati agli ossidi presenti in superficie.
L'EDTA è invece un agente complessante non specifico in grado di estrarre direttamente i metalli dalle diverse frazioni del sedimento, attraverso una reazione di complessazione, veloce e competitiva. L'EDTA opera, in particolare, sui metalli presenti nella frazione scambiabile e sulla superficie dei siti di adsorbimento, inoltre, permette l'estrazione dei metalli legati alla frazione organica e agli ossidrossidi amorfi.
Quindi, questi agenti liscivianti non forniscono nessuna indicazione sulle frazioni di provenienza del metallo, a meno che queste frazioni presenti nel sedimento, non mostrino un comportamento

cinetico differente.

La modellizzazione cinetica dei dati sperimentali, ottenuti nei test di lisciviazione, può quindi fornire indicazioni sulla della frazione di provenienza del metallo in esame e ci permette di studiare la sua velocità di mobilizzazione.

Il modello cinetico utilizzato anche per la valutazione della mobilità degli metalli presenti nei sedimenti del lago Lucrino è quello ad un componente: $Y = \mathbf{a} + \mathbf{b}(1-e^{-k2t})$

dove Y rappresenta la quantità di metallo estratta al tempo **t**, **a** il contenuto di metallo nella frazione labile, **b** il contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile e **k1** e **k2** le costanti cinetiche associate *(Fangueiro D. et al, 2000; Brunori C. et al., 2005).*

- ESTRAZIONE CON **EDTA** 0.05M pH=6.5

Tabella 63. Percentuali del contenuto di metalli in **L 1** estratti con EDTA in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	57	45	3	31	22	13	< 1
30 min	54	47	3	32	23	15	< 1
2h30	*	57	3	36	24	18	1
5h	*	56	4	35	24	23	1
8h	*	60	4	40	26	25	2
24h	63	66	4	43	29	32	3

*** = dato non attendibile**

Tabella 64. Percentuali del contenuto di metalli in **L 8** estratti con EDTA in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	27	43	4	51	29	18	1
30 min	24	48	5	53	29	20	1
2h30	47	56	6	58	31	29	1
5h	52	63	6	61	33	36	2
8h	57	67	6	62	33	39	3
24h	72	82	6	66	36	51	4

Tabella 65. Percentuali del contenuto di metalli in **L 9** estratti con EDTA in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	8	21	1	26	17	2	<1
30 min	8	23	2	24	15	6	<1
2h30	14	24	2	31	17	6	1
5h	15	26	2	34	19	11	1
8h	21	30	2	32	19	6	1
24h	20	34	4	37	24	20	2

Le percentuali di cromo e nichel, estratte con EDTA, sono molto basse nei tre sedimenti: l'agente lisciviante utilizzato in questo caso non è in grado di estrarre tali elementi e il modello cinetico utilizzato non è in grado di descrivere l'andamento dei dati sperimentali. Ciò è in accordo anche con i risultati della procedura BCR, in cui tali elementi sono presenti

sostanzialmente nel residuo con elevate percentuali (rispettivamente circa > di 80 % e di 60 %).

Per gli altri elementi considerati, il modello adottato descrive bene l'andamento dei dati sperimentali.
L'agente lisciviante adoperato estrae alte percentuali di Cu, soprattutto nei sedimenti L1 e L8: ciò è in accordo con i risultati ottenuti con l'applicazione della procedura BCR, in cui le percentuali di tale elemento, estratte nel residuo, sono molto basse. Anche il piombo, distribuito tra la frazione facilmente riducibile e quella residuale della procedura BCR, viene estratto in alte percentuali, ma con una variabilità nel tempo molto inferiore rispetto al rame.
Ciò si può dedurre anche in funzione dei valori delle costanti cinetiche k.
Se k è alta la frazione meno labile, ma comunque estraibile con l'agente lisciviante selezionato, viene lisciviata velocemente e nell'andamento dei dati si raggiunge un plateau più rapidamente. Ciò si può notare, ad esempio, per il Piombo estratto nel sedimento Luc 9, che ha un comportamento differente rispetto agli altri due sedimenti analizzati. Il plateau, in questo caso, è raggiunto molto rapidamente, indicando quindi che molto rapidamente l'EDTA ha estratto tutta la quantità di piombo che è in grado di lisciviare. Tale comportamento per il campione L9 può essere spiegato dal fatto che, rispetto agli altri sedimenti, presenta un contenuto di sostanza organica molto elevato: ad essa può essere legato il Pb lisciviato così velocemente con EDTA.
Le percentuali degli elementi indagati estratte con tale agente complessante sono maggiori nel sedimento Luc 8: tale sedimento, che è quello maggiormente contaminato rispetto agli altri (secondo la classificazione in funzione della qualità, par. 6.2.3), presenta una granulometria caratterizzata dalla più alta percentuale di argilla, frazione a cui si legano più facilmente i metalli pesanti e da cui più facilmente si allontanano per andare in soluzione.
Infatti, dagli andamenti dei dati relativi a tale sedimento si può in generale, che i metalli in esame sono estratti in percentuali superiori, rispetto agli altri due sedimenti indagati e con una variabilità maggiore nel tempo.
Ciò è in accordo anche con i risultati della procedura BCR, infatti, le percentuali estratte sono più alte in tutti gli step, sempre rispetto a Luc 1 e Luc 9.

GRAFICO XXII:

Estrazione di Cu con EDTA in funzione del tempo- Luc 1

EDTA Luc 1

% Cu estratta

70
60
50
40
30
20

0 200 400 600 800 1000 1200 1400 1600

tempo in min

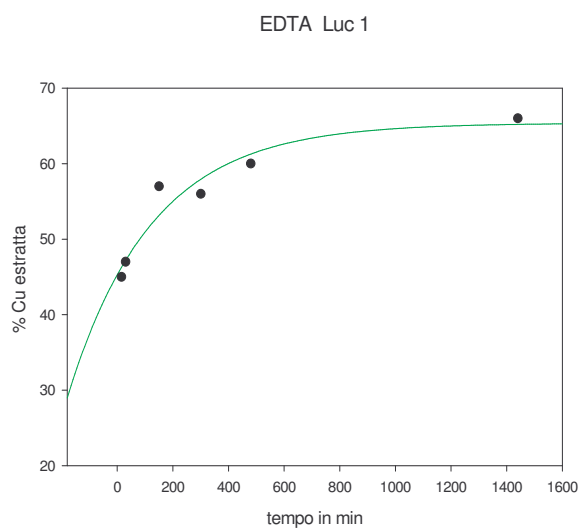



GRAFICO XXIII:

Estrazione di Pb con EDTA in funzione del tempo-Luc 1

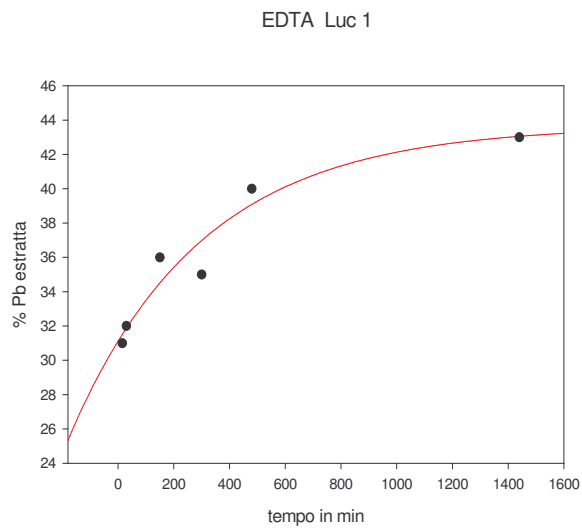



GRAFICO XXIV.:

Estrazione di Zn con EDTA in funzione del tempo- Luc 1

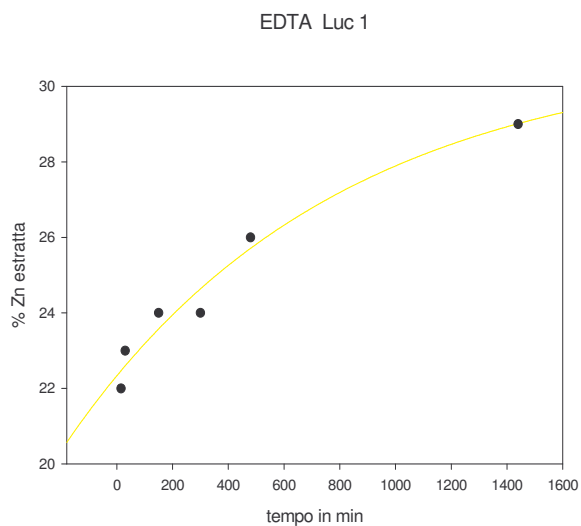



GRAFICO XXV:

Estrazione di As con EDTA in funzione del tempo- Luc 1

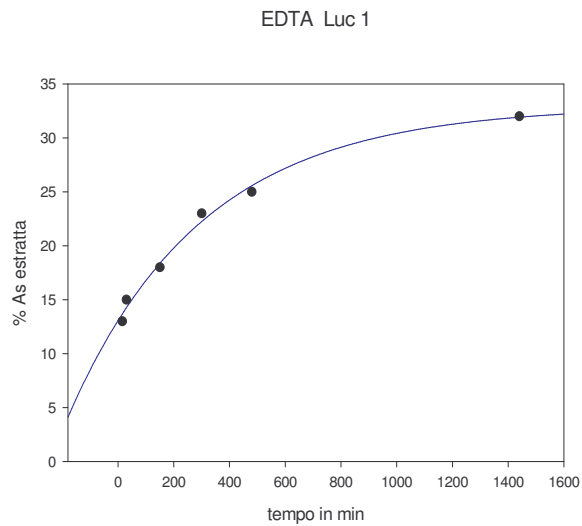



Tabella 66. Parametri cinetici di Cu, Pb, Zn e As estratti con EDTA –LUC 1

Parametri cinetici	Cu	Pb	Zn	As
a	45.3	31.1	22.3	13.1
b	20.1	12.6	8.62	19.9
k	0.0033	0.0021	0.0010	0.0021

- a: contenuto di metallo nella frazione labile
- b: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- k: costante cinetica associata.

Tabella 67. Percentuali di Cu, Pb, Zn e As estratti negli step della BCR - LUC 1

Step BCR	Cu	Pb	Zn	As
% step A	6	<1	18	5
% step B	18	35	20	27
% step C	41	6	7	11
% Residuo	35	59	55	57

GRAFICO XXVI:

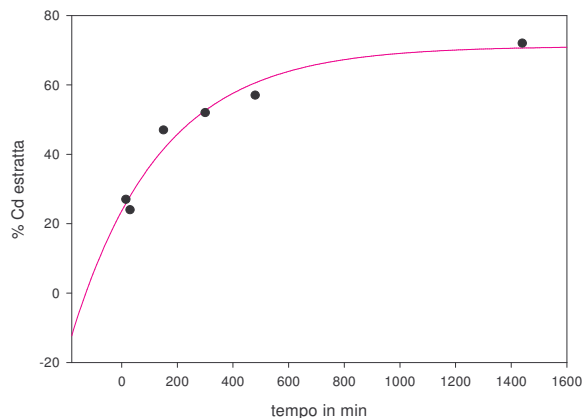
Estrazione di Cd con EDTA in funzione del tempo- Luc 8

EDTA Luc 8

GRAFICO XXVII:

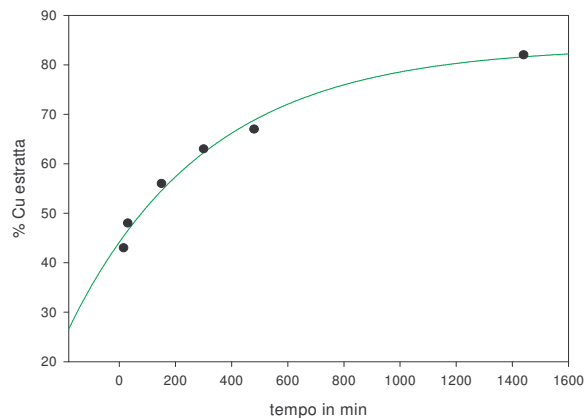
Estrazione di Cu con EDTA in funzione del tempo- Luc 8

EDTA Luc 8

GRAFICO XXVIII:

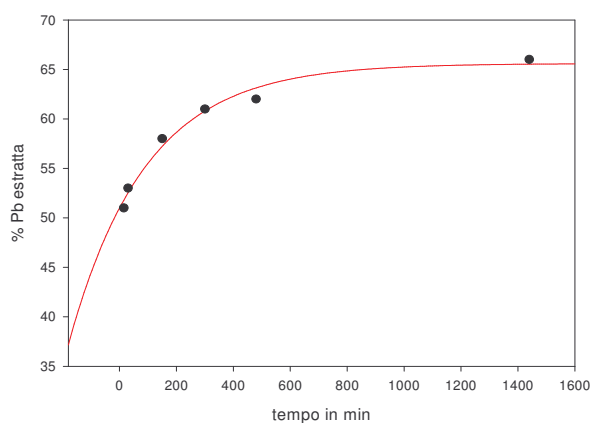
Estrazione di Pb con EDTA in funzione del tempo- Luc 8

EDTA Luc 8

GRAFICO XXIX:

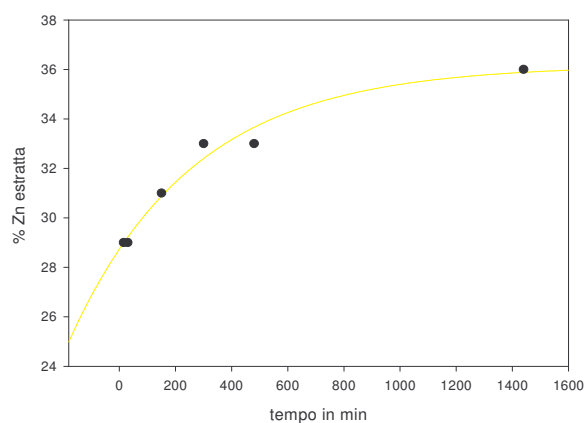
Estrazione di Pb con EDTA in funzione del tempo-Luc 8

EDTA Luc 8

GRAFICO XXX:

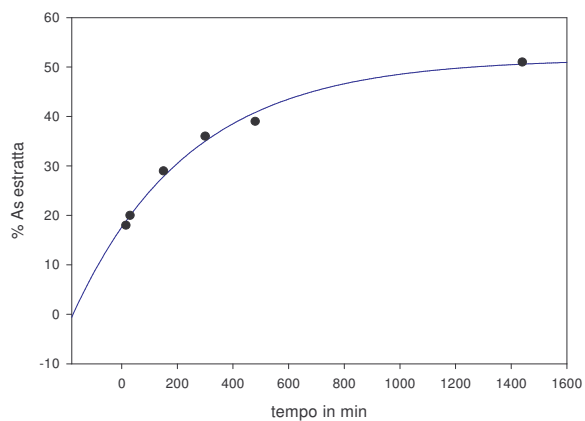
Estrazione di As con EDTA in funzione del tempo- Luc 8

EDTA Luc 8

Tabella 68. Parametri cinetici di Cd, Cu, Pb, Zn e As estratti con EDTA –LUC 8

Parametri cinetici	Cd	Cu	Pb	Zn	As
a	23.6	44.1	51	28.7	17.6
b	47.5	39.6	14.6	7.44	34.1
k	0.0031	0.0020	0.0037	0.0023	0.0024

- a: contenuto di metallo nella frazione labile
- b: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- k: costante cinetica associata.

Tabella 69. Percentuali di Cd, Cu, Pb, Zn e As estratti negli step della BCR- LUC 8

Step BCR	Cd	Cu	Pb	Zn	As
% step A	42	6	1	20	6
% step B	32	25	55	28	40
% step C	4	33	1	9	12
% Residuo	22	36	43	43	42

GRAFICO XXXI:

Estrazione di Cd con EDTA in funzione del tempo- Luc 9

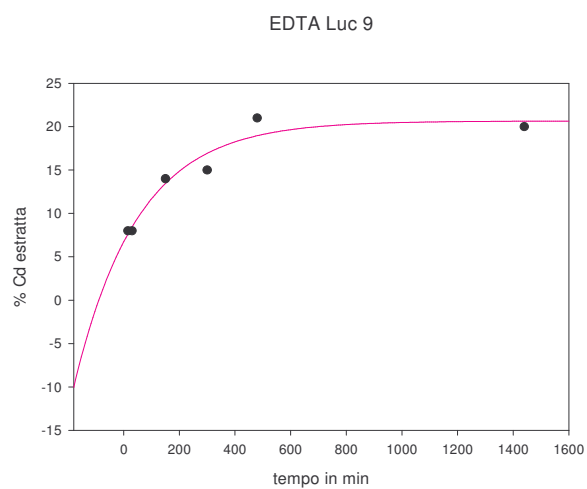



GRAFICO XXXII:

Estrazione di Cu con EDTA in funzione del tempo-Luc 9

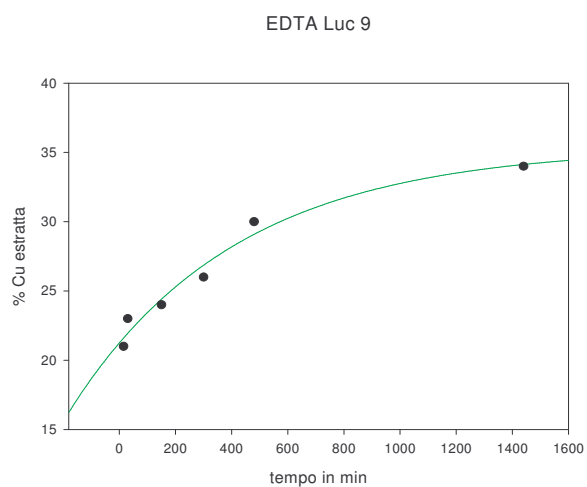



GRAFICO XXXIII:

Estrazione di Pb con EDTA in funzione del tempo-Luc 9

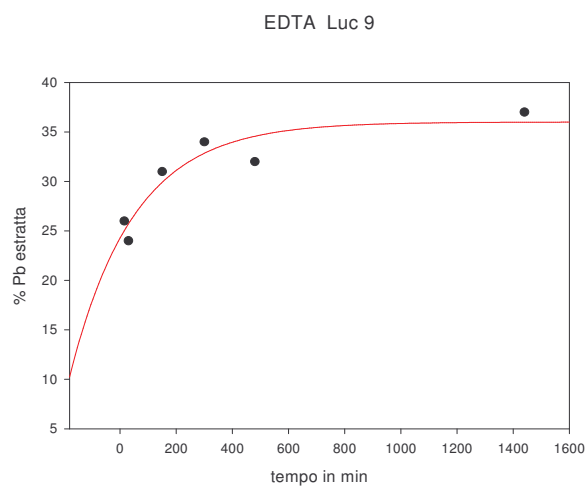



Tabella 70. Parametri cinetici di Cd, Cu e Pb estratti con EDTA –LUC 9

Parametri cinetici	Cd	Cu	Pb
a	6.72	21.2	24.3
b	13.9	14.1	11.7
k	0.0044	0.0017	0.0044

- a: contenuto di metallo nella frazione labile
- b: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- k: costante cinetica associata.

Tabella 71. Percentuali di Cd, Cu e Pb estratti negli step della BCR- LUC 9

Step BCR	Cd	Cu	Pb
% step A	38	6	1
% step B	20	15	42
% step C	21	35	11
% Residuo	21	44	46

➢ ESTRAZIONE CON **OSSALATO DI DI AMMONIO** 0.2 M pH=3

Tabella 72. Percentuali del contenuto di metalli in **L 1** estratti con OSSALATO DI AMMONIO in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	19	44	5	1	28	37	3
30 min	18	42	7	1	28	36	4
2h30	18	46	7	<1	35	38	6
5h	19	48	7	1	38	37	7
8h	23	48	8	<1	40	41	9
24h	38	47	7	1	36	31	10

Tabella 73. Percentuali del contenuto di metalli in **L 8** estratti con OSSALATO DI AMMONIO in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	22,3	39	7	0	33	51	6
30 min	22,5	43	9	1	38	57	8
2h30	24,2	49	10	1	44	59	12
5h	24,6	53	11	0	49	62	15
8h	24,9	56	9	0	51	59	18
24h	24,7	63	12	1	55	59	23

Tabella 74. Percentuali del contenuto di metalli in **L 9** estratti con OSSALATO DI AMMONIO in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	<1	29	<1	<1	24	24	1
30 min	<1	30	<1	<1	27	23	1
2h30	<1	32	<1	<1	33	23	2
5h	<1	34	<1	<1	36	27	3
8h	<1	35	<1	<1	40	23	3
24h	<1	39	<1	<1	44	23	6

L'ossalato di ammonio è risultato un agente lisciviante poco efficiente nell'estrazione di Ni, Pb e del Cr. Per il cadmio e l'arsenico, la velocità di lisciviazione della parte di "metallo lisciviabile" risulta molto alta, pertanto l'andamento dei dati sperimentali raggiunge il plateau molto rapidamente. Per tali elementi, una descrizione migliore dei dati sperimentali attraverso il modello cinetico applicato potrebbe avvenire considerando tempi di lisciviazione all'interno di

un intervallo più breve (entro 30 min).

Per gli altri elementi considerati (Cu e Zn), il modello ad un componente descrive in maniera soddisfacente l'andamento dei dati sperimentali.

Al cromo, in tutti i sedimenti, sono associate delle costanti cinetiche k con valori bassi: infatti, dall'andamento dei dati sperimentali, si notano curve che *salgono* lentamente e il plateau non sempre è raggiunto, come si nota in particolare nel sedimento Luc 9. Questo andamento del cromo è in accordo con i dati della procedura BCR dove tale elemento è presente maggiormente nella frazione residuale (percentuali maggiori del 80 %), perciò strettamente legato al sedimento e, di conseguenza, difficilmente estraibile.

È possibile, comunque, affermare che l'ossalato di ammonio è più efficiente nell'estrazione del cromo rispetto a quanto lo sia l'EDTA.

Per quanto riguarda il rame e lo zinco, si può notare dall'andamento dei dati e, quindi, dai valori delle costanti k, che i tre sedimenti considerati hanno un comportamento cinetico differente tra loro. Le evidenze più marcate si hanno tra l'andamento dei dati di Luc 1 e Luc 9, infatti ai dati relativi al primo sedimento sono associati plateau più marcati e raggiunti rapidamente, rispetto a Luc 9 dove le curve sembrano non raggiungere una stabilizzazione. Ma, considerando le percentuali estratte si nota anche in questo caso, come per l'EDTA, che sono maggiori nel sedimento situato a centro lago, nella zona più profonda (Luc 8): come supposto per l'EDTA, la causa è da attribuire nella diversa granulometria dei sedimenti campionati (in Luc 8 si ha il 54% di silt e il 39 % argilla).

GRAFICO XXXIV:

Estrazione di Cu con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 1

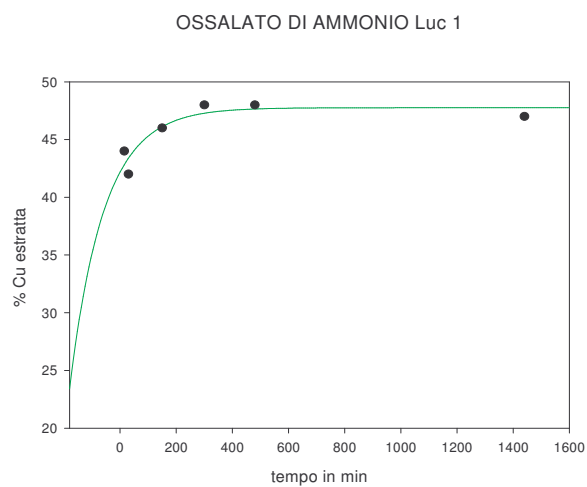



GRAFICO XXXV:

Estrazione di Zn con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 1

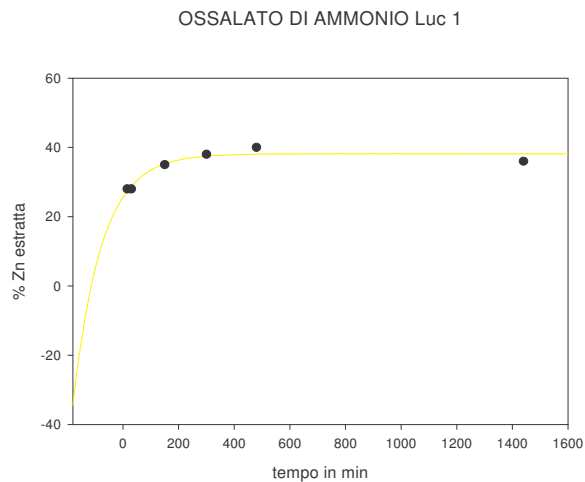



GRAFICO XXXVI:

Estrazione di Cr con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 1

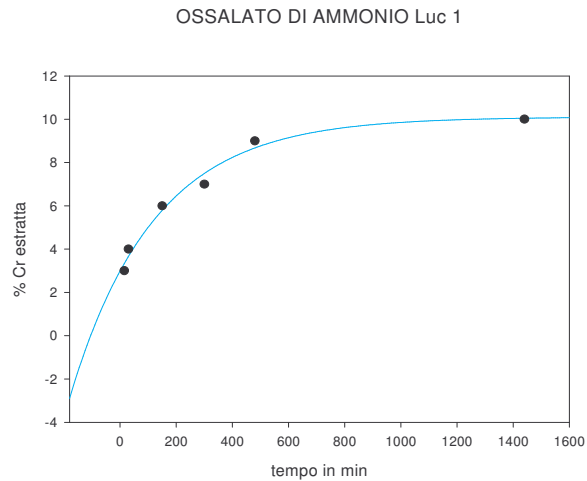



Tabella 75. Parametri cinetici di Cu, Zn e Cr estratti con OSSALATO DI AMMONIO –LUC 1

Parametri cinetici	Cu	Zn	Cr
a	42.2	25.6	2.98
b	5.59	12.5	7.12
k	0.0082	0.0098	0.0033

- a: contenuto di metallo nella frazione labile
- b: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- k: costante cinetica associata.

Tabella 76. Percentuali di Cu, Zn e Cr estratti negli step della BCR - LUC 1

Step BCR	Cu	Zn	Cr
% step A	6	18	< 1
% step B	18	20	5
% step C	41	7	8
% Residuo	35	55	87

GRAFICO XXXVII:

Estrazione di Cu con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 8

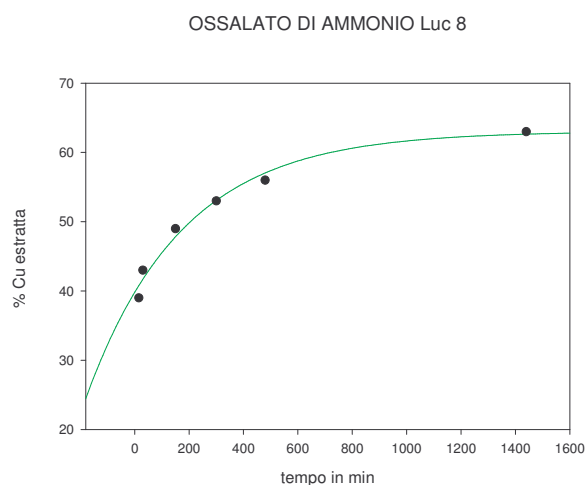



GRAFICO XXXVIII:

Estrazione di Zn con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 8

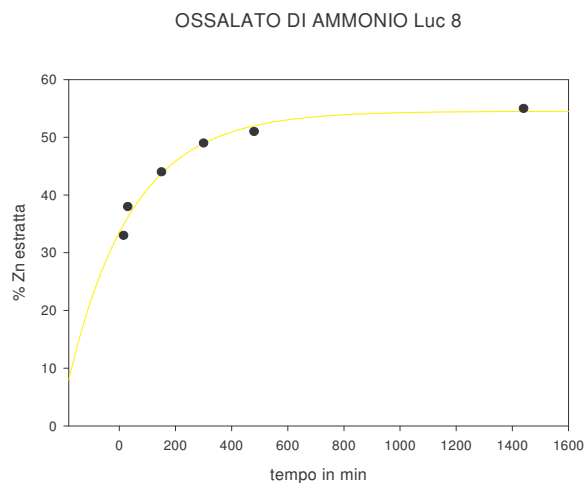



GRAFICO XXXIX:

Estrazione di Cr con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 8

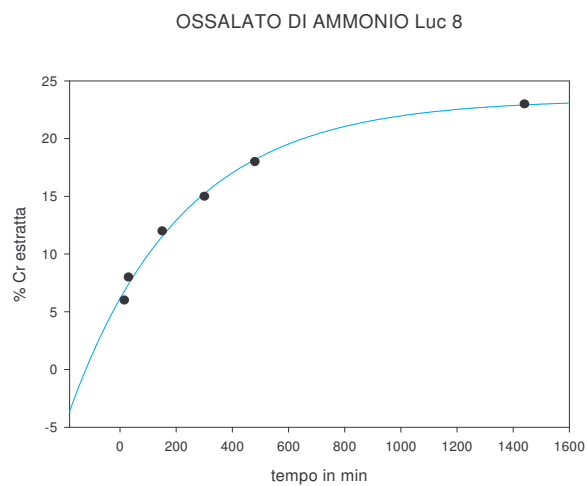



Tabella 77. Parametri cinetici di Cu, Zn e Cr estratti con OSSALATO DI AMMONIO –LUC 8

Parametri cinetici	Cu	Zn	Cr
a	39.8	33.5	6.14
b	22.2	21.0	17.2
k	0.0028	0.0044	0.0025

- a: contenuto di metallo nella frazione labile
- b: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- k: costante cinetica associata.

Tabella 78. Percentuali di Cu, Zn e Cr estratti negli step della BCR- LUC 8

Step BCR	Cu	Zn	Cr
% step A	6	20	< 1
% step B	25	28	8
% step C	33	9	4
% Residuo	36	43	88

GRAFICO XL:

Estrazione di Cu con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 9

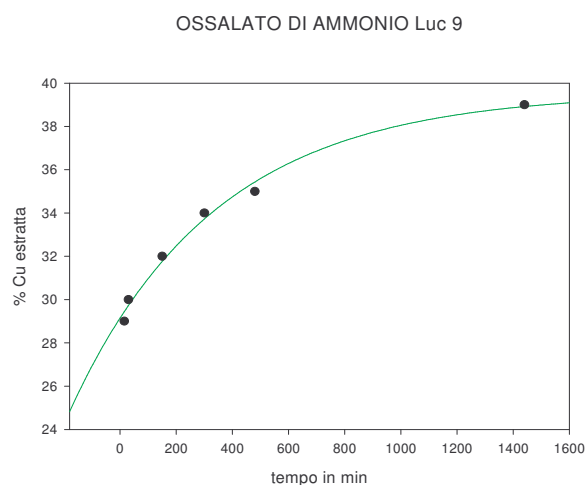



GRAFICO XLI:

Estrazione di Zn con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 9

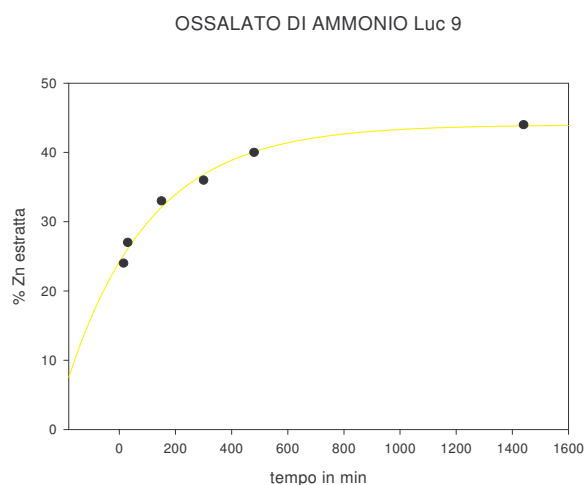



GRAFICO XLII:

Estrazione di Cr con OSSALATO di AMMONIO in funzione del tempo-Luc 9

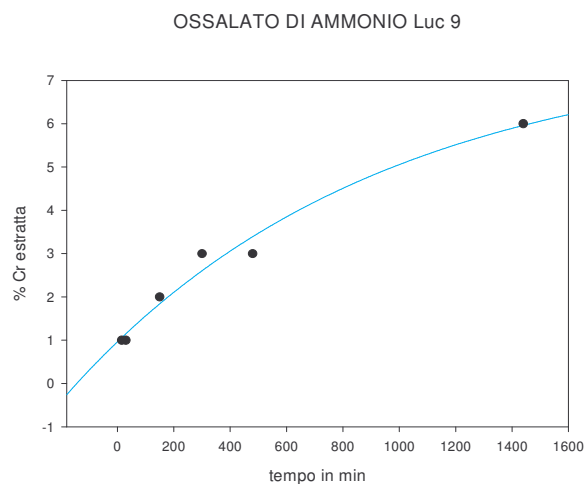



Tabella 79. Parametri cinetici di Cu, Zn e Cr estratti con OSSALATO DI AMMONIO –LUC 9

Parametri cinetici	Cu	Zn	Cr
a	29.1	24.2	0.96
b	10.4	19.8	6.82
k	0.0019	0.0034	0.0009

- a: contenuto di metallo nella frazione labile
- b: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- k: costante cinetica associata.

Tabella 80. Percentuali di Cu, Zn e Cr estratti negli step della BCR- LUC 9

Step BCR	Cu	Zn	Cr
% step A	6	19	< 1
% step B	15	22	3
% step C	35	5	1
% Residuo	44	54	96

➢ ESTRAZIONE CON **ACIDO ACETICO** 0.43 M

Tabella 81. Percentuali del contenuto di metalli in **L 1** estratti con **ACIDO ACETICO** in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	75	10	2	<1	15	9	1
30 min	76	12	2	<1	15	10	1
2h30	73	13	2	<1	16	10	1
5h	74	16	3	<1	19	11	1
8h	65	16	3	<1	19	10	1
24h	57	19	3	<1	21	10	2

-

Tabella 82. Percentuali del contenuto di metalli in **L 8** estratti con **ACIDO ACETICO** in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	77	12	3	2	18	12	1
30 min	86	14	4	1	20	12	1
2h30	83	17	4	<1	20	11	2
5h	80	20	4	<1	22	11	2
8h	75	21	4	<1	23	10	3
24h	67	23	5	<1	24	10	3

Tabella 83. Percentuali del contenuto di metalli in **L 9** estratti con **ACIDO ACETICO** in funzione del contenuto totale

Tempo	% Cd	% Cu	% Ni	% Pb	% Zn	% As	% Cr
15 min	14	6	2	2	16	7	1
30 min	12	6	3	2	17	7	1
2h30	24	10	3	2	23	9	1
5h	21	10	4	1	25	8	1
8h	23	12	4	1	26	8	2
24h	19	14	4	<1	28	7	2

Per il Pb, Ni, As e Cr, i dati sperimentali non mostrano nessuna variabilità nel tempo e comunque l'agente lisciviante applicato non è in grado di portare in soluzione tali elementi. Per il cadmio, il modello non converge e non descrive i dati sperimentali: i risultati sembrano evidenziare che dopo una rapida lisciviazione, in cui è recuperato fino all'80 % del cadmio

presente (Luc 8), si assiste ad una diminuzione della percentuale lisciviata, dovuta probabilmente a fenomeni di riprecipitazione e/o adsorbimento.
Per rame e zinco, il modello adottato descrive bene l'andamento dei dati sperimentali e i tre sedimenti lisciviati con l'Acido Acetico hanno un comportamento sostanzialmente simile.
Le costanti cinetiche associate agli elementi considerati sono alte, ad indicare che la frazione non labile, che può essere estratta con quest'acido debole, viene lisciviata velocemente.
Ma comunque, in prima approssimazione, l'applicazione dell'Acido Acetico sembra non essere utile per distinguere la frazione labile e non labile, infatti la costante b è molto piccola indicando che la frazione moderatamente (poco) labile non riesce ad essere estratta con esso.

GRAFICO XLIII:

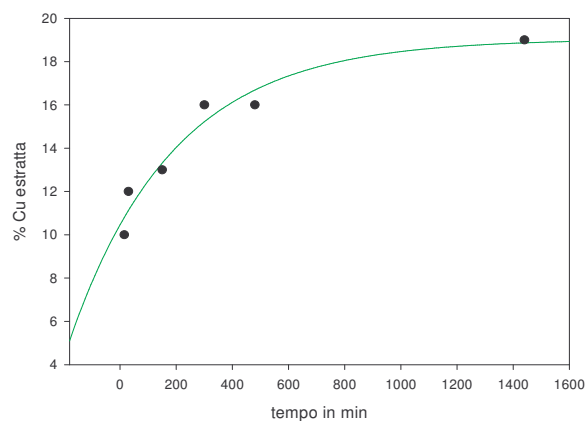
Estrazione di Cu con ACIDO ACETICO in funzione del tempo-Luc 1

ACIDO ACETICO Luc 1

GRAFICO XLIV:

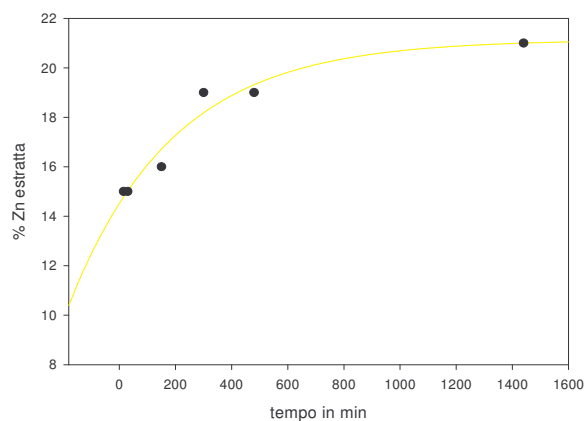
Estrazione di Zn con ACIDO ACETICO in funzione del tempo-Luc 1

ACIDO ACETICO Luc 1

GRAFICO XLV:

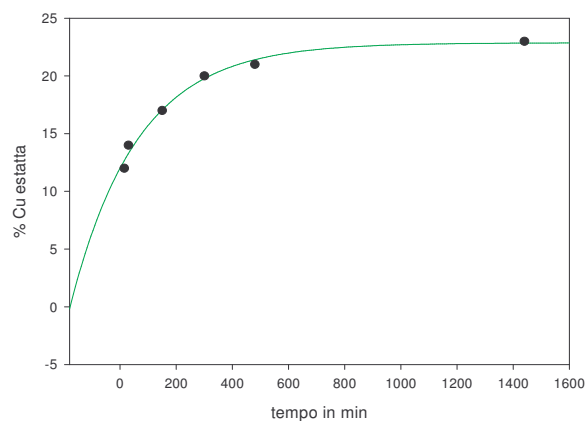
Estrazione di Cu con ACIDO ACETICO in funzione del tempo-Luc 8

ACIDO ACETICO Luc 8

GRAFICO XLVI:

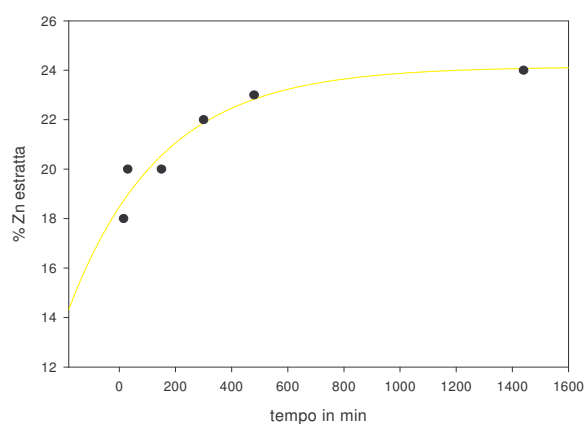
Estrazione di Zn con ACIDO ACETICO in funzione del tempo-Luc 8

ACIDO ACETICO Luc 8

GRAFICO XLVII:

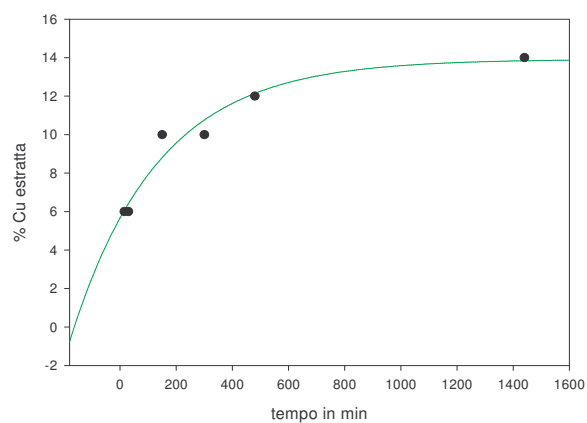
Estrazione di Cu con ACIDO ACETICO in funzione del tempo-Luc 9

ACIDO ACETICO Luc 9

GRAFICO XLVIII:

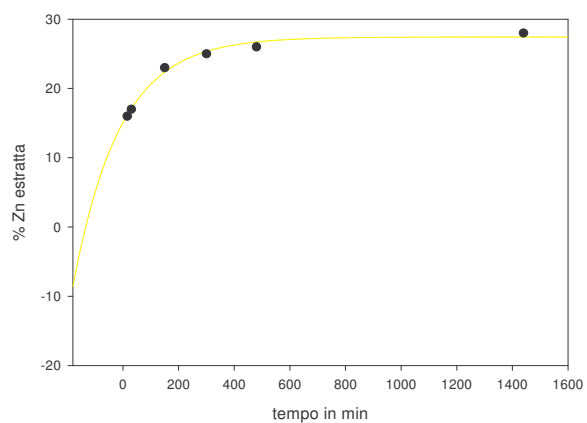
Estrazione di Zn con ACIDO ACETICO in funzione del tempo-Luc 9

ACIDO ACETICO Luc 9

Tabella 84. Parametri cinetici di Cu e Zn estratti con ACIDO ACETICO –LUC 1

Parametri cinetici	Cu	Zn
a	10.4	14.5
b	8.59	6.62
k	0.0027	0.0027

- **a**: contenuto di metallo nella frazione labile
- **b**: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- **k:** costante cinetica associata.

Tabella 85. Percentuali di Cu e Zn estratti negli step della BCR - LUC 1

Step BCR	Cu	Zn
% step A	6	18
% step B	18	20
% step C	41	7
% Residuo	35	55

Tabella 86. Parametri cinetici di Cu e Zn estratti con ACIDO ACETICO –LUC 8

Parametri cinetici	Cu	Zn
a	12	18.5
b	10.9	5.67
k	0.0042	0.0030

- **a**: contenuto di metallo nella frazione labile
- **b**: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- **k:** costante cinetica associata.

Tabella 87. Percentuali di Cu e Zn estratti negli step della BCR- LUC 8

Step BCR	Cu	Zn
% step A	6	20
% step B	25	28
% step C	33	9
% Residuo	36	43

Tabella 88. Parametri cinetici di Cu e Zn estratti con ACIDO ACETICO –LUC 9

Parametri cinetici	Cu	Zn
A	5.66	15.1
B	8.26	12.3
K	0.0032	0.0059

- a: contenuto di metallo nella frazione labile
- b: contenuto di metallo nella frazione moderatamente (poco) labile
- k: costante cinetica associata.

Tabella 89. Percentuali di Cu e Zn estratti negli step della BCR- LUC 9

Step BCR	Cu	Zn
% step A	6	19
% step B	15	22
% step C	35	5
% Residuo	44	54

Per confrontare graficamente le prestazioni dei tre liscivianti, utilizzati per valutare la mobilità degli elementi in traccia mediante test di lisciviazione ad estraente singolo, rispetto ai risultati ottenuti con la procedura di estrazione sequenziale BCR sono stati presi in considerazione i parametri cinetici **a** (frazione labile) e **b** (frazione moderatamente labile) e gli step della BCR (**A** = frazione scambiabile/carbonatica, **B** = frazione facilmente riducibile, **C** = frazione ossidabile, **Res** = frazione residuale).

Il confronto tra i due approcci è stato fatto considerando che la costante cinetica **a** rappresenta tutto lo step **A** e parte di **B**, mentre **b** comprende la restante parte di **B** e **C**.

GRAFICO XLIX: a del modello cinetico *vs* step A+B di BCR per Cu, Pb, Zn e As

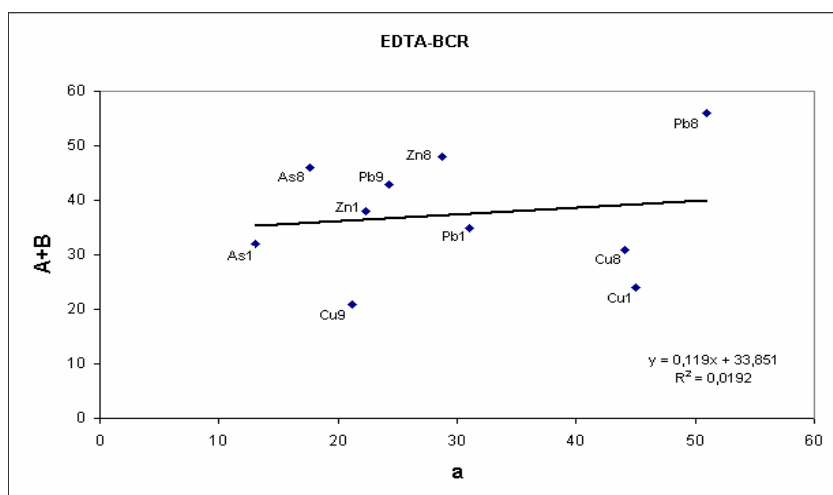



GRAFICO L: b del modello cinetico *vs* step B+C di BCR Cu, Pb, Zn e As

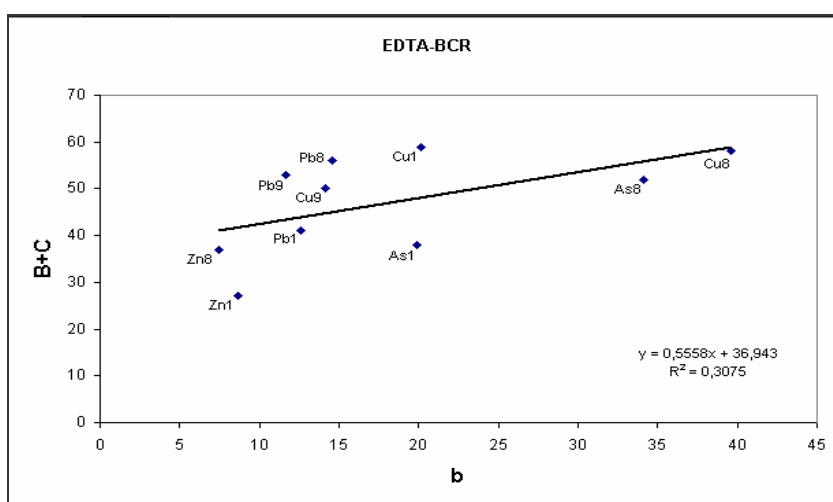



GRAFICO LI: a+b del modello cinetico *vs* Residuo di BCR Cu, Pb, Zn e As

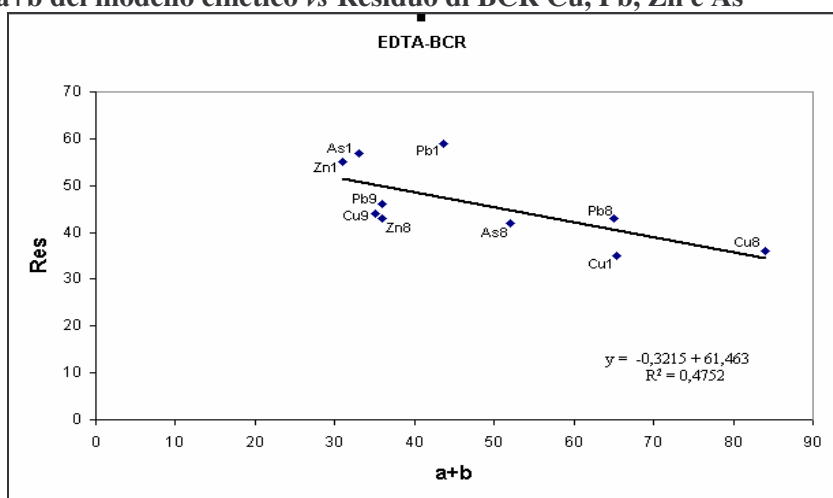



GRAFICO LII: a del modello cinetico *vs* step A+B di BCR per Cu, Zn e As

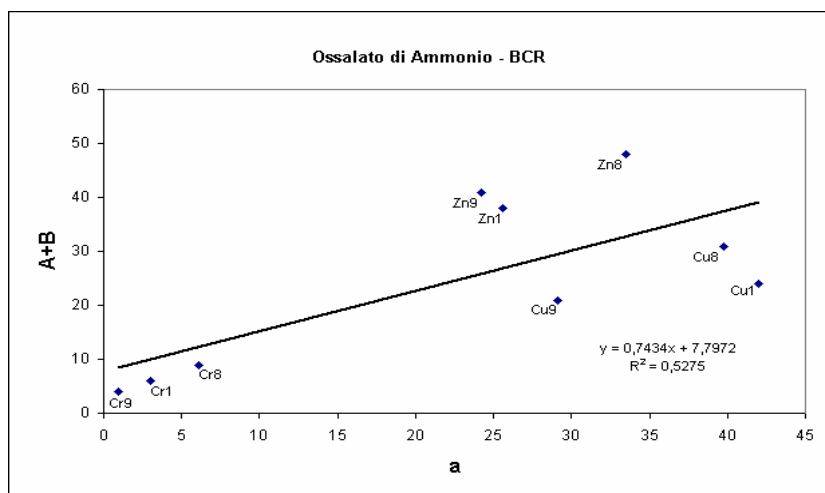



GRAFICO LIII: b del modello cinetico *vs* step B+C di BCR per Cu, Zn e As

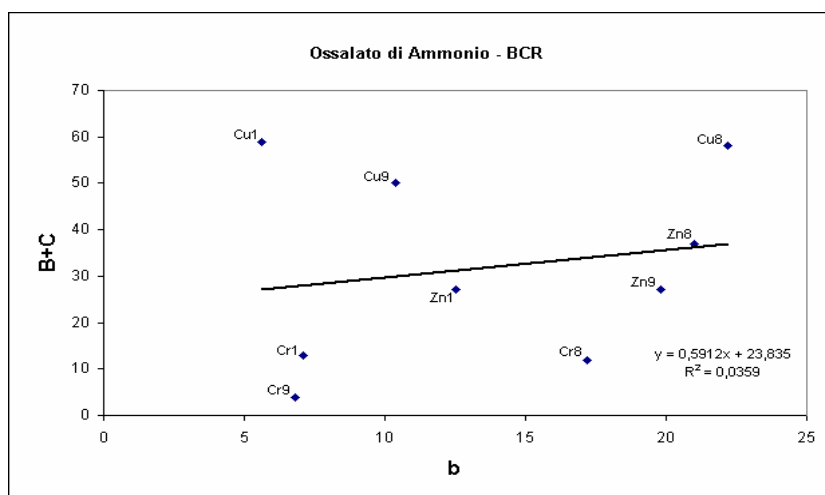



GRAFICO LIV: a+b del modello cinetico *vs* Residuo di BCR per Cu, Zn e As

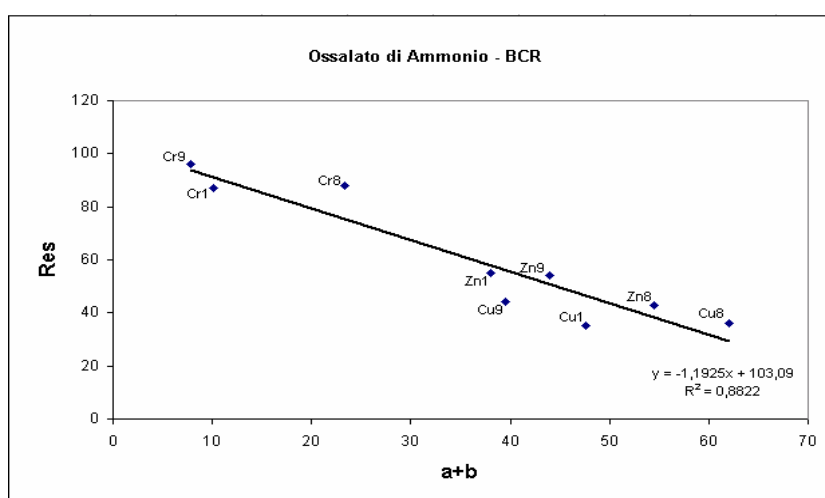



GRAFICO LV: a del modello cinetico *vs* step A+B di BCR per Cu e Zn

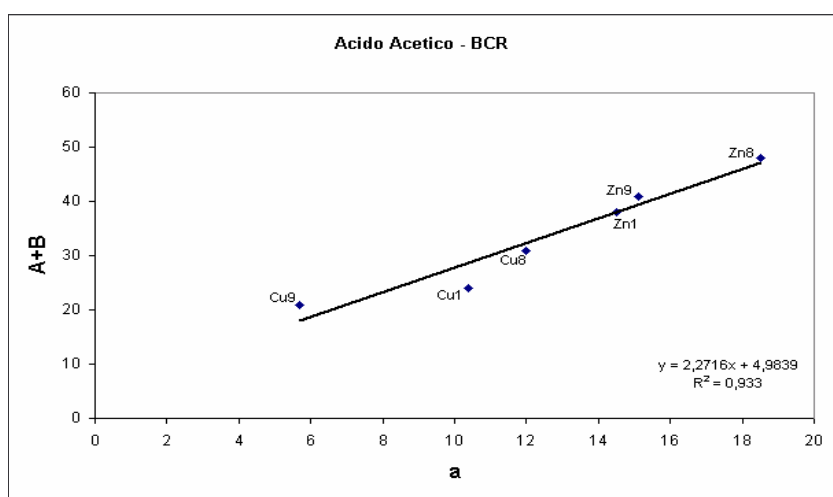



GRAFICO LVI: b del modello cinetico *vs* step B+C di BCR per Cu e Zn

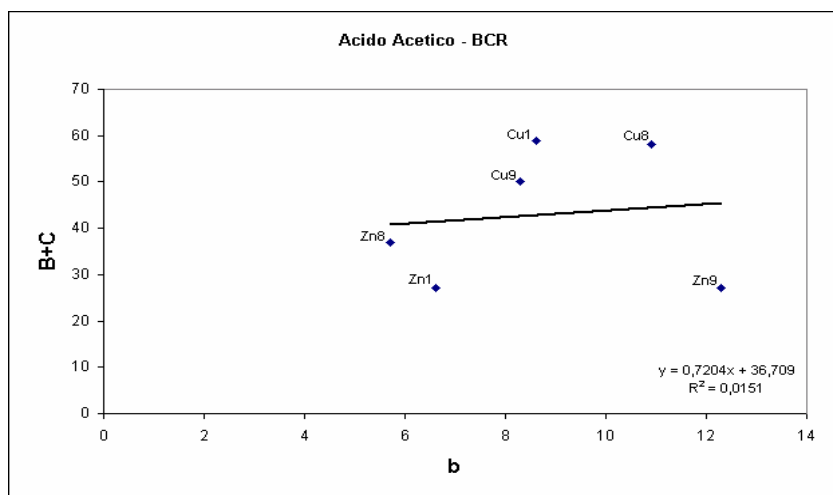
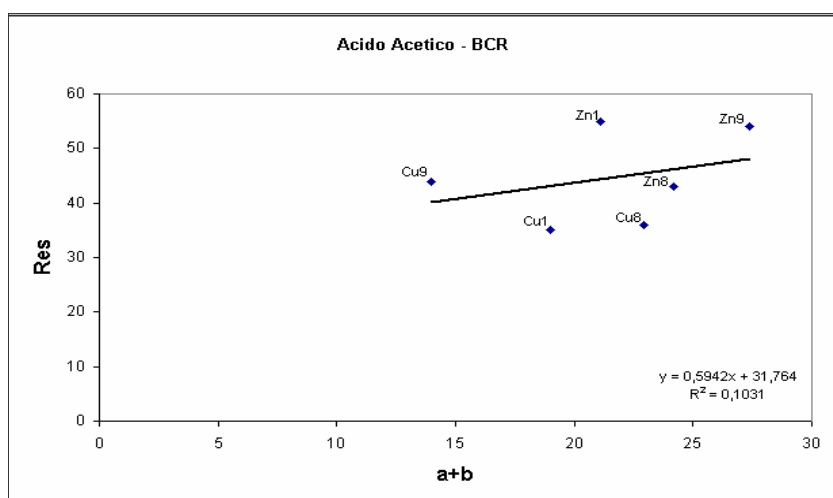



GRAFICO LVII: a+b del modello cinetico *vs* Residuo di BCR per Cu e Zn

Per quanto riguarda, l'EDTA è evidente una buona correlazione tra la somma delle costanti cinetiche (a+b) e le percentuali estratte nel residuo di BCR: come ci si aspetta, all'aumentare delle frazioni labile e moderatamente labile, diminuisce la frazione fortemente legata al sedimento (Residuo). Il grado di correlazione è inferiore, in prima approssimazione, a quella mostrata per l'ossalato (grafico LIII), ma c'è da sottolineare che con l'EDTA sono presi in considerazione più elementi.

Nel grafico in cui è messo a confronto (LIV) il residuo vs la somma delle costanti a e b, del test con l'Ossalato, c'è una forte correlazione (con R^2 pari circa a 0.9), indicando che per gli elementi considerati (Cu, Zn e Cr) i risultati ottenuti applicando il modello cinetico ad un componente sono pienamente confermati dalla procedura BCR. Ricordando che l'ossalato è capace di solubilizzare i composti a scarso ordine cristallino del ferro, dell'alluminio e del silicio, è possibile ipotizzare che tali elementi siano presenti nel sedimento legati a tali composti. Ciò è confermato dai risultati della procedura BCR, soprattutto per Cu e Zn, che hanno percentuali significative nello step B.

Dai grafici relativi all'Acido Acetico, si nota, come era prevedibile, che la correlazione si ha solo tra il parametro a e le percentuali estratte in A e B della BCR: l'acido acetico è in grado di estrarre solo le frazioni più mobili degli elementi e non riesce a giustificare l'estrazione della frazione poco mobile.

La scelta dell'agente lisciviante "ideale" da utilizzare in questo tipo di test dipenderà sia dall'informazione che si vuole ottenere sia dal tipo e/o grado di contaminazione della matrice. Ad esempio, test con estraenti "deboli" possono essere utili solo nel caso di matrici con un elevato grado di contaminazione e/o quando si vuole determinare la frazione più facilmente estraibile.

L'ossalto, seppur fornisce buoni risultati, è troppo specifico e non è in grado di estrarre alcuni elementi (come Cd, Pb e Ni), spesso considerati negli studi ambientali per il rischio tossicologico ambientale ad essi associato.

L'EDTA, invece, opera, in particolare, sui metalli presenti nella frazione scambiabile e sulla superficie dei siti di adsorbimento, permettendo comunque l'estrazione dei metalli legati alla frazione organica e agli ossidrossidi amorfi.

Pertanto, l'EDTA risulta quello più efficiente sia per la sua non specificità, che ci premette di studiare il comportamento cinetico di un sostanziale numero di metalli sia per le informazioni sul grado di labilità che riesce a fornire, considerato che per tale valutazione cinetica della mobilità si è intesa come frazione labile quella frazione che è legata ai carbonati e parte di quella legata

agli ossidi ed idrossidi di ferro e manganese e come frazione poco labile quella associata alla restante parte degli ossidi ed idrossidi di ferro e manganese, alla sostanza organica e ai solfuri.

6.3 Prove di semina e crescita di orzo su sedimento tal quale e con l'aggiunta di ammendanti.

La sperimentazione fin qui descritta ha permesso di ottenere tutti i dati attesi per rispondere agli obiettivi prefissati.

- Analisi e valutazione dello stato di contaminazione da "metalli pesanti" delle lagune costiere del Fusaro e del Lucrino.
- Analisi e valutazione del rischio ambientale associabile ai livelli di concentrazione di alcuni elementi "tossici" mediante l'applicazione della procedura di estrazione sequenziale (metodo BCR) e dell'approccio cinetico (estrazione con singolo estraente).

Per la fase conclusiva del dottorato è stata effettuata una sperimentazione di tipo applicativo, finalizzata sia ai possibili miglioramenti delle tecniche di "fitoremediation" e "fitostabilization" per lo smaltimento di sedimenti marino/lagunari dragati sia ad una valutazione dell'effetto dell'aggiunta di "fanghi rossi" (residuo della produzione industriale dell'allumina) e compost (da frazione organica di rifiuti solidi urbani), come ammendanti al fine di ridurre la mobilità degli elementi tossici nel sedimento e quindi mitigare l'eventuale rischio ambientale ad essi associato.
Soprattutto negli ultimi anni ed in particolare nei paesi del Nord Europa, è stato fatto ricorso alla tecnica del lagunaggio abbinato alla "fitoremediation" per lo smaltimento dei sedimenti dragati in aree portuali. Attraverso successivi cicli vegetativi, le piante utilizzate erano in grado da una parte, coadiuvate dalla flora batterica ad esse connessa, di metabolizzare la sostanza organica riducendone il carico, dall'altra di sequestrare quantità significative di elementi tossici che venivano così, con esse, asportati al termine del ciclo vegetativo stesso.
In altri casi, è stato, con relativo successo, tentato lo spandimento diretto sul suolo del sedimento ammendato con compost (da rifiuti solidi urbani) ed altri ammendanti di varia origine.
Per quanto già descritto nella prima parte del lavoro di dottorato, lo smaltimento dei fanghi (sedimenti) dragati è un operazione che, nel caso i sedimenti vengono classificati come "contaminati", richiede un grosso impegno economico soprattutto perché raramente sono possibili tecniche adeguate di decontaminazione a costi accettabili. Laddove sia possibile, sembra pertanto ragionevole sperimentare una soluzione che però ha la necessità almeno dei seguenti presupposti:

- Esistenza nei pressi della zona di dragaggio di un’area sufficientemente vasta e distante da centri abitati, in particolare da strutture con rilevanza sociale, ove sversare, attraverso opportuno spandimento il “materiale” dragato.
- Assenza di elementi di rischio significativi quali, ad esempio, una elevata permeabilità del suolo. L’area prescelta sarà comunque confinata per evitare rischi di altra natura.

Ovviamente, molti altri aspetti dovranno essere tenuti in debito conto (ma non si ritiene in questa sede necessario farne specifica menzione).

Se l’operazione sarà quindi giudicata possibile, dopo lo spandimento del materiale dragato si aggiungerà ad esso, operando un opportuno mescolamento, una adeguata percentuale di compost e di altri ammendanti.

Occorre qui ricordare che nelle scelte da effettuare occorre tener conto di esigenze in un certo senso contrastanti. Bisogna render possibile la crescita delle piante che possono cominciare ad operare il sequestro di elementi tossici e poi, attraverso ripetuti cicli vegetativi, possano conferire caratteristiche adatte al substrato per la costituzione di un suolo. Se poi si sceglieranno piante “alofile” capaci almeno di sopportare elevati tenori salini (sedimento marino/lagunare) il compost ed altri ammendanti dovranno restituire un equilibrio minimo al substrato per la crescita delle piante. Esiste poi un altro problema: la disponibilità dell’elemento per l’assimilazione da parte della pianta deve essere assicurata ma non eccessiva. Una eccessiva mobilità potrebbe infatti costituire un problema per l’ambiente circostante.

Tenendo conto di questi elementi sono stati preparati 6 vasi in cui sono stati piantati 15 semi di orzo germogliati. Durante la sperimentazione, in funzione delle loro esigenze, le piante sono state innaffiate con un totale di 1,5 – 2 litri di acqua (distillata).

Ai vasi 5 e 6, in prossimità di ogni piantina di orzo, è stata aggiunta, in 14 giorni diversi (1 ml, per volta) una soluzione Pb/Cd (100 ppm di Pb e 10 ppm di Cd).

Sui campioni provenienti dai singoli vasi è stata applicata una procedura di mineralizzazione al tempo 0 (al momento del posizionamento dei germogli sul terreno) ed un secondo attacco al momento della raccolta (tempo1); su di essi è stata condotta, infine, la procedura di estrazione sequenziale BCR (modificata). La procedura di mineralizzazione è stata applicata anche ai campioni di compost e bauxol e di seguito sono riportati i risultati.

Tabella 90: Concentrazione totale determinata nei campioni di compost e bauxol

Campione	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	As	Cr
Sedimento	0.20	26	12	55	125	37	20
Compost	0,393	77,1	17,4	125	197	7,1	31,3
Bauxol	1,22	26,4	5	104	501	26	450

- i valori sono espressi in mg kg^{-1}

Tabella 91: Composizione dei terreni nei vasi, nei quali è stato piantato l'orzo.

N. Vaso	Composizione
Vaso 1	100% sedimento
Vaso 2	70% sedimento 5% bauxol 25% compost
Vaso 3	65% sedimento - 5% bauxol 25% compost - 5% segatura con 20g di ferro ossido e 10g d ferro solfato
Vaso 4	80% sedimento 20% bauxol
Vaso 5	100% sedimento
Vaso 6	65% sedimento - 20% bauxol 15% compost

Prima di commentare i risultati ottenuti è importante fare alcune precisazioni:

- i sedimenti sui quali si è lavorato non possono, per quanto già detto nella parte riguardante la loro caratterizzazione, essere definiti sedimenti contaminati. Questa circostanza rende più difficile un commento dei dati in funzione delle problematiche di smaltimento e di recupero;
- sempre per quanto sopra detto, l'aggiunta degli ammendanti prescelti (compost e bauxol) provoca in quasi tutti i casi un aumento della concentrazione degli elementi rispetto al sedimento di partenza;
- considerati i tempi a disposizione, l'esperimento è stato effettuato nella tarda estate (agosto/settembre) mentre, per lo sviluppo e crescita delle piante era preferibile il periodo invernale/primaverile.

Ciò premesso, si ritiene discutere i risultati preliminari nel modo che segue.

1. Analisi per tutti gli elementi nei vasi 1-4 dei risultati delle estrazioni sequenziali.

2. Considerazioni preliminari sulla crescita delle piante sul sedimento senza e con ammendanti.
3. Valutazioni preliminari sull'effetto degli ammendanti nel limitare l'eventuale effetto tossico della soluzione aggiunta, contenente cadmio e piombo.

Per il limitato tempo a disposizione per l'esperimento si ritiene non significativa ogni analisi di bilancio di massa. Inoltre, sempre per il tempo limitato e per il test in vaso, le piante hanno avuto uno sviluppo limitato e pertanto hanno accumulato quantità minime di elementi.

CADMIO

Tabella 92. Percentuali di Cd nei tre step della procedura BCR

Campione	% step A	% step B	% step C	% residuo
vaso 1 (100% S)	58	30	10	2
vaso 2 (70% S + 5% B + 25% C)	38	21	10	31
vaso 3 (65% S + 5% B + 25% C + 5% se)	56	26	12	6
vaso 4 (80% S + 20% B)	60	19	16	5

- S: sedimento
- B: bauxol
- C: compost
- se: segatura

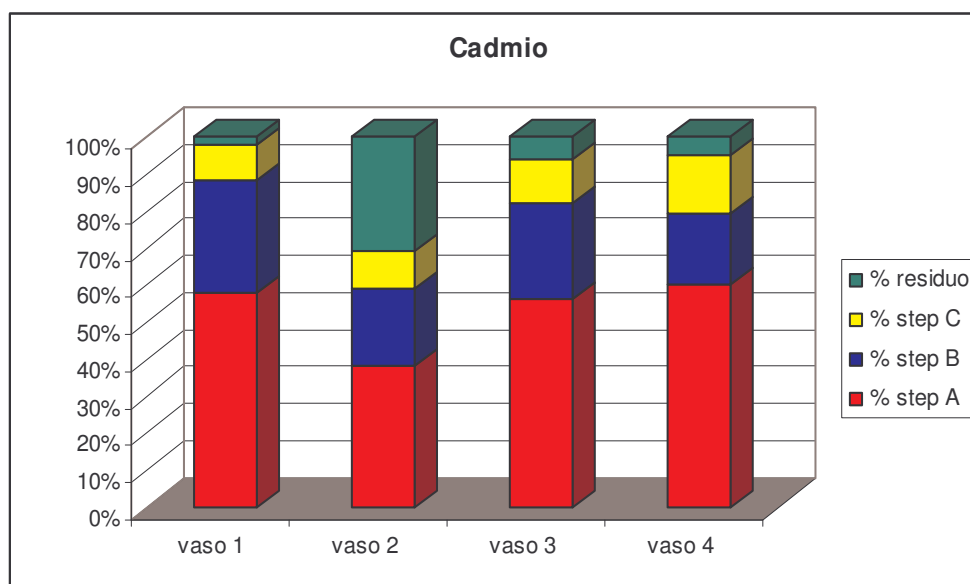
GRAFICO LVIII. Percentuali di Cd nei tre step della procedura BCR

RAME

Tabella 93. Percentuali di Cu nei tre step della procedura BCR

Campione	**% step A**	**% step B**	**% step C**	**% residuo**
vaso 1 (100% S)	7	37	49	7
vaso 2 (70% S + 5% B + 25% C)	1	1	39	59
vaso 3 (65% S + 5% B + 25% C + 5% se)	1	3	44	52
vaso 4 (80% S + 20% B)	1	19	30	50

- S: sedimento
- B: bauxol
- C: compost
- Se: segatura

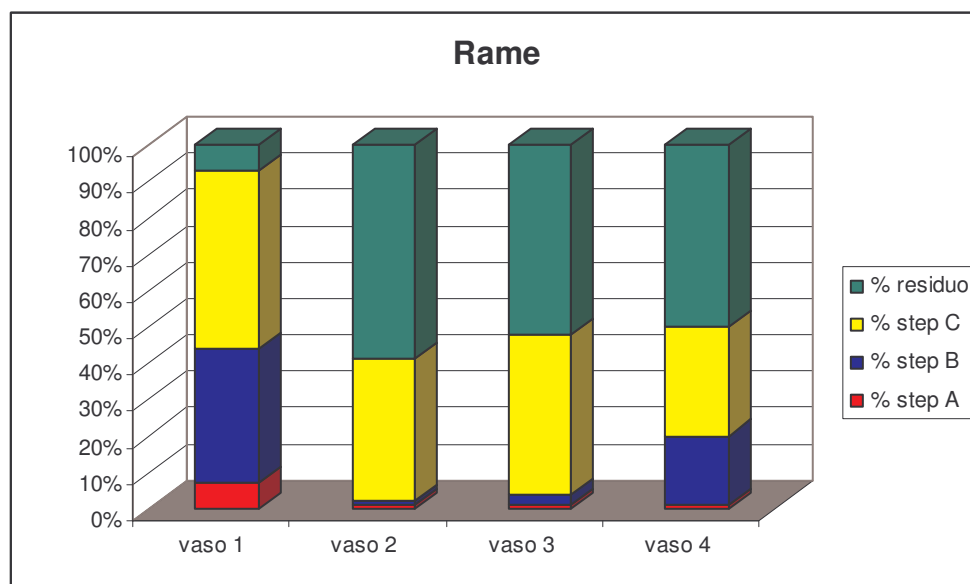
GRAFICO LIX. Percentuali di Cu nei tre step della procedura BCR

NICHEL

Tabella 94. Percentuali di Ni nei tre step della procedura BCR

Campione	**% step A**	**% step B**	**% step C**	**% residuo**
vaso 1 (100% S)	1	1	2	96
vaso 2 (70% S + 5% B + 25% C)	1	9	18	72
vaso 3 (65% S + 5% B + 25% C + 5% se)	2	18	19	61
vaso 4 (80% S + 20% B)	3	2	4	91

- S: sedimento
- B: bauxol
- C: compost
- Se: segatura

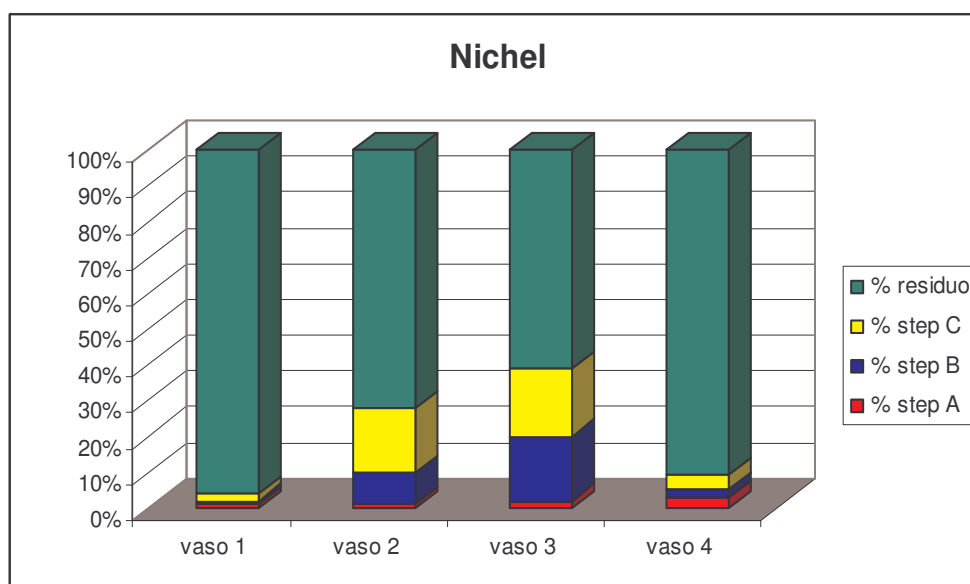
GRAFICO LX. Percentuali di Ni nei tre step della procedura BCR

PIOMBO

Tabella 95. Percentuali di Pb nei tre step della procedura BCR

Campione	% step A	% step B	% step C	% residuo
vaso 1 (100% S)	2	49	8	41
vaso 2 (70% S + 5% B + 25% C)	1	13	30	56
vaso 3 (65% S + 5% B + 25% C + 5% se)	1	25	23	51
vaso 4 (80% S + 20% B)	1	3	22	74

- S: sedimento
- B: bauxol
- C: compost
- Se: segatura

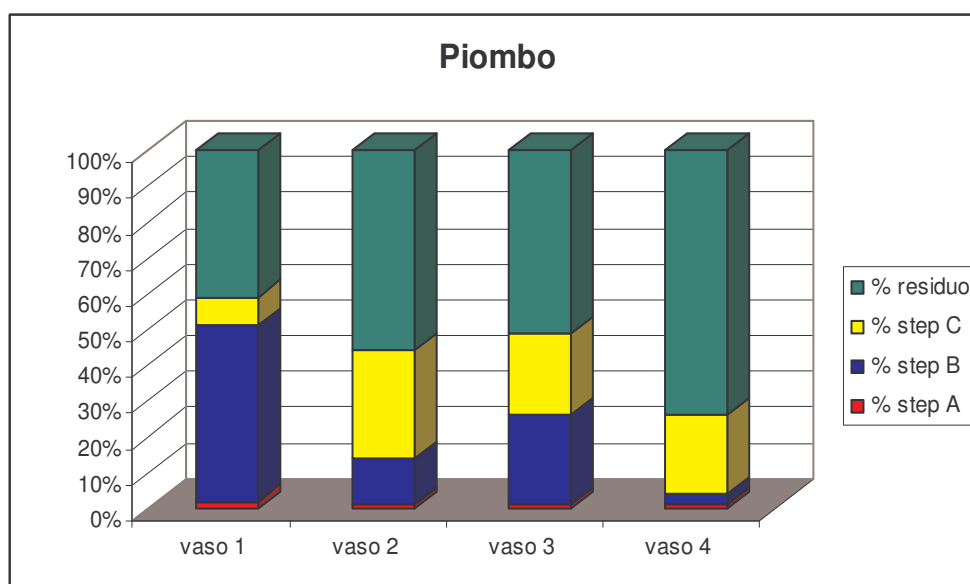
GRAFICO LXI. Percentuali di Pb nei tre step della procedura BCR

ZINCO

Tabella 96. Percentuali di Zn nei tre step della procedura BCR

Campione	**% step A**	**% step B**	**% step C**	**% residuo**
vaso 1 (100% S)	15	27	12	46
vaso 2 (70% S + 5% B + 25% C)	3	20	12	65
vaso 3 (65% S + 5% B + 25% C + 5% se)	6	23	13	58
vaso 4 (80% S + 20% B)	2	8	10	80

- S: sedimento
- B: bauxol
- C: compost
- Se: segatura

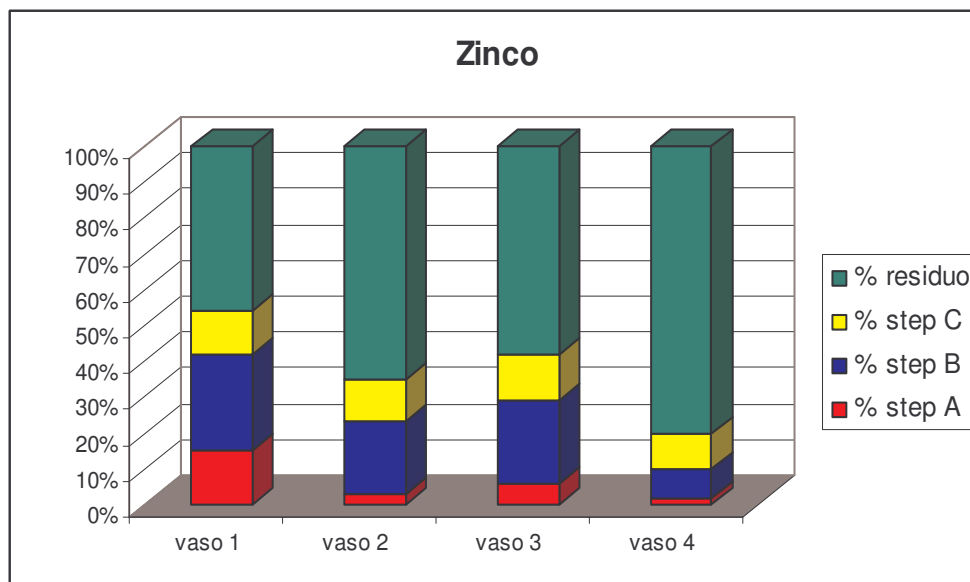
GRAFICO LXII. Percentuali di Zn nei tre step della procedura BCR

ARSENICO

Tabella 97. Percentuali di As nei tre step della procedura BCR

Campione	% step A	% step B	% step C	% residuo
vaso 1 (100% S)	7	7	39	47
vaso 2 (70% S + 5% B + 25% C)	2	14	13	71
vaso 3 (65% S + 5% B + 25% C + 5% se)	2	15	21	62
vaso 4 (80% S + 20% B)	1	1	4	94

- S: sedimento
- B: bauxol
- C: compost
- Se: segatura

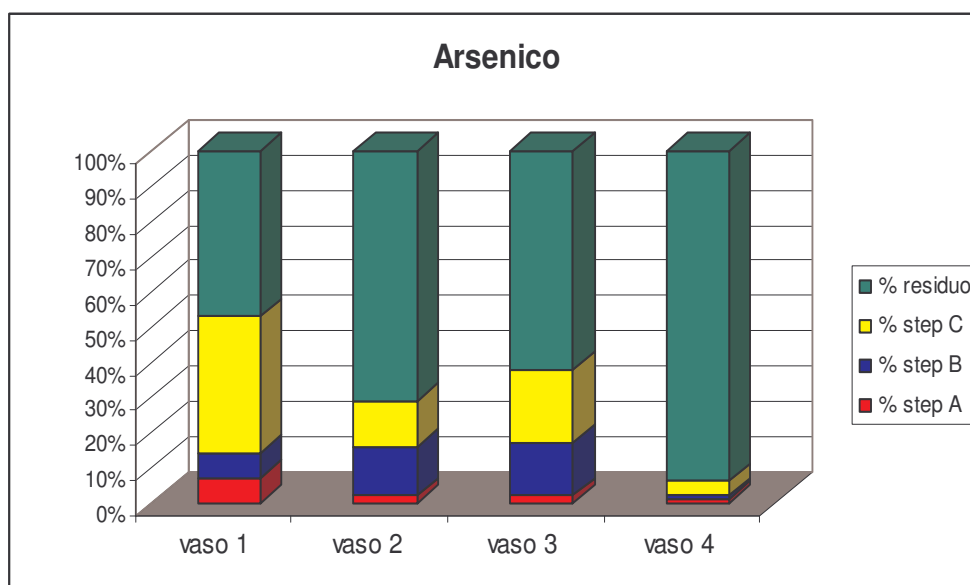
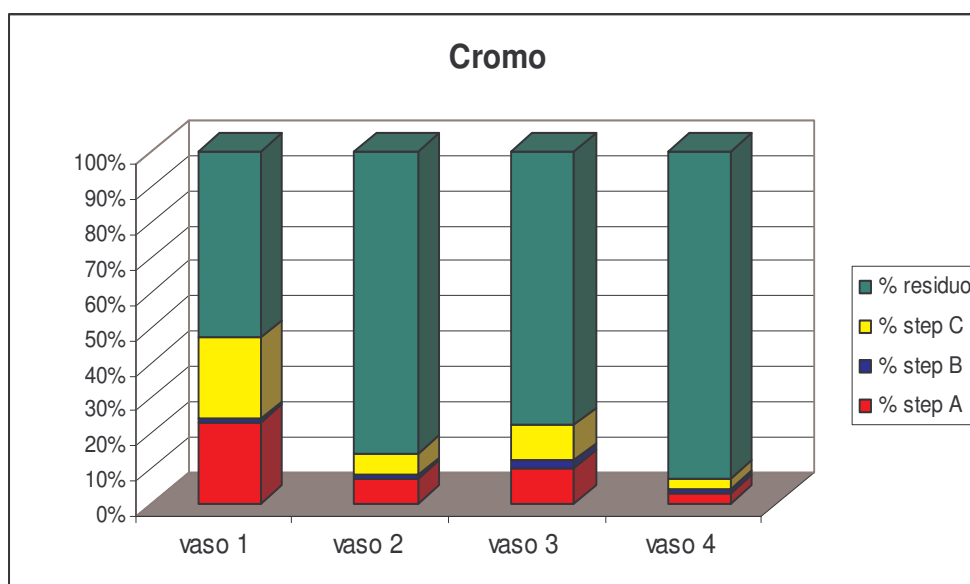
GRAFICO LXIII. Percentuali di As nei tre step della procedura BCR

CROMO

Tabella 98. Percentuali di Cr nei tre step della procedura BCR

Campione	% **step A**	% **step B**	% **step C**	% **residuo**
vaso 1 (100% S)	23	1	23	53
vaso 2 (70% S + 5% B + 25% C)	7	1	6	86
vaso 3 (65% S + 5% B + 25% C + 5% se)	10	2	10	78
vaso 4 (80% S + 20% B)	3	1	3	93

- S: sedimento
- B: bauxol
- C: compost
- Se: segatura

GRAFICO LXIV. Percentuali di Cr nei tre step della procedura BCR

Iniziamo con un sintetico commento ai risultati delle estrazioni sequenziali (Punto 1).

Cadmio

Per il cadmio, è evidente una certa omogeneità nel comportamento dei 4 vasi, con percentuali maggiori nello step A. Le uniche differenze rimarcabili sono nel vaso 1 che ha percentuali trascurabili di Cd nel residuo rispetto ad esempio al vaso 2.

Occorre, però, ricordare che, considerando le concentrazioni molto basse del cadmio, queste differenze non possono essere considerate significative e possono essere attribuite sia a disomogeneità nei subcampioni sia ad incertezze insite nella procedura.

Rame

Il rame ha un comportamento alquanto differente nei vari campioni: nei vasi 2 e 3 si trova solo nelle frazioni ossidabile e residuale, gli altri due step (A e B) hanno percentuali estratte di Cu pari o molto vicine all'unità.

Nel vaso 1 il rame è sostanzialmente presente negli step B e nello step C, mentre nel vaso 4 è distribuito in gran parte nella frazione residuale e, in misura leggermente minore, anche negli step B e C. In conclusione, si può ipotizzare che l'aggiunta di compost e di fanghi rossi "limita" la mobilità dell'elemento.

Nichel

Il nichel è presente soprattutto nella frazione residuale nel caso dei 4 vasi, che però si differenziano perché solo i vasi 2 e 3 hanno percentuali non trascurabili dell'elemento anche negli step B e C.

Per questo elemento sembra necessario valutare la mobilità per la componente "compost".

Piombo

Il piombo si distribuisce significativamente nella frazione residuale, con percentuali maggiori del 50 % (fino all'80 % nel vaso 4, contenente il 20 % di fanghi rossi), ad eccezione del vaso 1. Nel vaso 1 le percentuali maggiori, vicine al 50 % si hanno nello step B e nel residuo.

Come per il rame, si può ipotizzare una limitazione della mobilità dell'elemento, dovuta all'aggiunta di ammendanti.

Zinco

Questo elemento ha un comportamento simile nei vasi 2, 3 e 4, essendo presente essenzialmente nel residuo, con percentuali superiori al 50 %. Tutti hanno percentuali basse ma significative nello step C, mentre il contenuto nello step B non è trascurabile solo per i vasi 2 e 3. L'elemento presenta nel vaso 1 la percentuale maggiore nel residuo sebbene si hanno percentuali non trascurabili anche negli altri step. Anche per lo zinco, valgono le stesse considerazioni fatte per rame e piombo.

Arsenico

Anche per questo elemento il comportamento dei vasi 2 e 3 è molto simile, con le percentuali estratte maggiori nel residuo e percentuali non trascurabili negli step B e C. Nel vaso 4 l'elemento è presente essenzialmente nella frazione residuale, nel vaso 1 si distribuisce uniformemente nello step C e residuo. Pertanto, possiamo ipotizzare le stesse considerazioni fatte per Cu, Zn e Pb, con effetto più evidente nel vaso 4.

Cromo

Il cromo presenta un comportamento simile in tutti i campioni: é presente essenzialmente nella frazione residuale. Nel residuo le percentuali sono anche superiori al 90 %: tale situazione rientra nella "norma" poiché il cromo è molto legato alla matrice.
Nel vaso 1 anche il contenuto di Cr legato alla frazione scambiabile non è trascurabile.

Punto 2

Sulla base dei risultati delle estrazioni sequenziali e di quanto si poteva prevedere, relativamente all'incremento di carbonio organico dovuto all'aggiunta di compost, si possono fare alcune considerazioni preliminari sulla crescita delle piante.
Ricordando che il vaso 0 conteneva terriccio di vivaio, si può notare che rispetto al vaso 1 (sedimento tal quale) sensibili miglioramenti dal punto di vista della crescita sono stati ottenuti nel vaso 2 e nel vaso 4, già dopo 2 settimane dalla semina dei germogli. Questo risultato è confermato anche dai dati sul contenuto di proteine determinato al termine della prova (25 giorni).
Nelle tabelle qui di seguito (99a -99b) sono riportati i valori delle proteine totali e percentuali, determinate sulle piante di orzo dopo la raccolta.

Tabella 99. Proteine totali (metodo Bradford)

Vaso	Proteine totali (ppm)	% proteine
1	16314	1.6
2	18908	1.9
3	15364	1.5
4	22827	2.3

Figura 24. Confronto crescita delle piante di orzo nei vasi 0, 1, 4

Figura 25. Confronto crescita delle piante di orzo nei vasi 1, 2,3

Sia con tutte le cautele del caso, si può ipotizzare che l'effetto dell'aggiunta di soli fanghi rossi sia predominante rispetto all'incremento di sostanza organica (ed al suo effetto fertilizzante) dovuto all'aggiunta del compost.

Questo risultato, peraltro già notato in analogo esperimento fatto su suoli di miniera, sembra confermare l'importanza di ammendanti con caratteristiche minerali argillose ed a forte componente di ossidi di ferro e manganese. Probabilmente il miglioramento di "struttura" del sedimento a forte componente sabbiosa risulta determinante per la crescita delle piante.

Punto 3

Solo alcune valutazioni di carattere generale possono essere fatte sui vasi 5 e 6, alle piantine dei quali, nell'intorno dell'apparato radicale, è stata somministrata in 14 giorni differenti una soluzione (1 ml/piantina) contenente cadmio e piombo a concentrazioni elevate (10 e 100 mg/L, rispettivamente). L'effetto tossico dei metalli è risultato evidente e le piantine hanno subito manifestato un blocco di crescita (vedi foto 26 e 27). Alcune differenze sono comunque state riscontrate tra il sedimento tal quale (vaso 5) e quello ammendato (vaso 6).

Al termine della prova le sole piantine del vaso 6 erano ancora vitali, seppur bloccate nella crescita. È probabilmente a questo che è riconducibile la differenza di concentrazione (in particolare di piombo) riscontata nelle piantine al termine della prova.

Tabella 100. Concentrazione (totale) degli elementi analizzati nelle foglie di orzo dei vasi 5 e 6

Campione	Cd	Pb
orzo vaso 5	9,91	8803
orzo vaso 6	11,2	16655

- I risultati sono espressi in ppm

Figura 26: Confronto crescita delle piante di orzo nei vasi 0, 1,5

Figura 27: Confronto crescita delle piante di orzo nei vasi 5 e 6

Come già detto, non è possibile fornire dati significativi sui bilanci di massa. Pertanto, non scendendo nel dettaglio dei risultati analitici è stato possibile solo, in via preliminare, evidenziare alcuni punti che nel seguito dovranno essere meglio valutati per impostare una sperimentazione che fornisca le indicazioni necessarie.

1. Il sedimento da utilizzare per la sperimentazione deve mostrare alti livelli di contaminazione.
2. Il compost, che si intende eventualmente adoperare, deve essere di elevata qualità (basso contenuto di elementi di interesse tossicologico ambientale).
3. Deve essere preventivamente studiato con test di lisciviazione il comportamento degli elementi di interesse nel compost, prima e dopo il miscelamento del sedimento.
4. I campionamenti del terreno al termine dell'esperimento devono essere confinati allo strato interessato dalle radici (nell'esperimento condotto, le piante avevano sviluppato un modestissimo apparato radicale, che ha interessato solo pochi centimetri di terreno). Un campione di terreno rappresentativo di tutta la sua massa non permette di evidenziare il potenziale trasferimento di un elemento dal terreno stesso alla pianta.
5. Deve essere valutata con la massima accuratezza possibile la quantità di elemento che viene lisciviata dal terreno dalle acque utilizzate per innaffiare le piante. Questa frazione, infatti, è quella che potenzialmente può essere trasferita ai livelli sottostanti del suolo non contaminato o a falde vulnerabili.

   Questo dato è importante per valutare gli aspetti di "phytostabilization".
6. L'esperimento deve essere condotto per un tempo sufficiente per permettere un adeguato sviluppo delle piante e del loro apparato radicale (dovranno quindi essere, probabilmente, adoperati vasi più grandi).

   Questo aspetto è importante per valutare le potenzialità in termini di "phytoremediation".

Cap. 7 Considerazioni conclusive

La valutazione del rischio è uno strumento che aiuta a prendere "decisioni corrette" in campo ambientale ma deve essere basata su indagini sito-specifiche che effettivamente consentono di valutare i possibili effetti, a breve, medio e lungo termine, di una situazione di contaminazione. Tale approccio aiuta i decisori nel dirigere le azioni e le risorse disponibili verso situazioni di contaminazione che presentano caratteristiche di priorità.

I sedimenti rappresentano il comparto ambientale identificabile come il punto di raccolta finale sia dei materiali provenienti dalle rocce nelle terre emerse sia da quanto sversato nell'ambiente dall'attività dell'uomo. Per la valutazione della qualità dei sedimenti è necessario sviluppare un approccio specifico a causa della loro matrice complessa e perché possono essere considerati sia una fonte di contaminanti sia un materiale da riutilizzare (es. rinascimenti di spiagge).

Dalla letteratura scientifica è possibile estrarre numerosi approcci per definire i "criteri di qualità" dei sedimenti che possono essere utilizzati nella procedura di valutazione del rischio. Tali criteri si basano su analisi chimiche, biologiche o tossicologiche e in molti approcci queste tre componenti interagiscono tra loro in modo tale da ottenere informazioni più attendibili. La scelta dell'approccio varia in base a numerosi fattori: al grado e al tipo di informazione che si vuole ottenere, all'azione di recupero e quindi alla possibilità di riutilizzo, alle dimensioni dell'area contaminata, ecc.. Nella parte generale della tesi sono stati riassunti gli approcci più diffusi ed utilizzati nei vari Stati.

Ma i "decisori politici" devono fronteggiare, comunque, numerose limitazioni di tempo e di risorse. Devono, quindi, essere ottimizzate le fasi conoscitive basandosi sulla selezione delle informazioni più utili. Occorre cioè trovare un equilibrio tra la disponibilità di tempo e risorse da poter impegnare nelle analisi ambientali e il tipo/qualità di informazione necessaria a prendere decisioni efficaci.

In questo lavoro, è stata verificata l'applicazione di una procedura analitica di estrazione sequenziale, che in tempi recenti è stata riconsiderata per la sua efficacia nell'acquisizione dei dati ad alto contenuto di informazione. Le procedure di estrazione sequenziale risultano complesse, lunghe e quindi notevolmente costose rispetto alla sola determinazione del contenuto totale di metalli pesanti nei sedimenti. La "mineralizzazione" (completa solubilizzazione) del sedimento non fornisce, però, informazioni relative alla mobilità ed alla biodisponibilità dei contaminanti, considerata il parametro fondamentale per la valutazione della qualità dei sedimenti. Pertanto la valutazione della mobilità dei metalli è stata fatta anche sulla base di un

approccio cinetico, che ha il vantaggio di avere una procedura rapida e semplice rispetto alla BCR.
La valutazione del rischio ambientale è stata fatta sulla base dei limiti di concentrazione imposti dal Ministero dell'Ambiente per la gestione in sicurezza dei materiali dragati dalla Laguna di Venezia e dei livelli di concentrazione di fondo, caratteristici della zona.

Per tale motivo è stata effettuata la determinazione della concentrazione totale degli elementi in traccia in tutti i campioni di sedimento. In questo modo è stato possibile fare valutazioni preliminari in base ad una classificazione di riferimento contenuta nel documento del Marzo 1993 (Ministero dell'Ambiente) "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dal canale di Venezia (art.4, comma 6 L. 360/91)", generalmente applicata sul territorio nazionale e modificata inserendo, più esplicitamente la valutazione dei livelli di "fondo naturale".
Le lagune sono state così suddivise in quattro classi in funzione di una valutazione complessiva della "qualità" (sedimenti di buona qualità, di discreta qualità, di contaminazione medio-bassa, di contaminazione medio alta). La distribuzione spaziale dei contaminanti considerati presenta un andamento coerente con le fonti di inquinamento conosciute.

7.1 Lago Fusaro

Sia i dati relativi al contenuto totale sia quelli ricavati dall'applicazione delle estrazioni sequenziali, combinati con la valutazione cinetica della mobilità degli elementi in traccia indicano che i sedimenti nella laguna non presentano una situazione critica dal punto di vista ambientale (sempre per quanto riguarda i metalli). I livelli di concentrazione degli elementi in traccia portano ad ipotizzare una situazione di contaminazione medio-bassa; per lo zinco, il nichel, l'arsenico e il cromo i livelli di concentrazione sono assimilabili a quelli del "background" naturale o leggermente superiori, mentre per il cadmio, il rame ed il piombo indicano un impatto antropico non trascurabile. Le differenti frazioni (geo)chimiche, determinate mediante la procedura di estrazione sequenziale BCR a tre step, presentano una omogeneità della distribuzione degli elementi nei sedimenti selezionati: tale situazione può essere considerata come rappresentativa dell'andamento nell'intera laguna.
La frazione residuale presenta le maggiori percentuali estratte per il nichel e il cromo. Il rame, il piombo ed anche il cromo sono significativamente associati anche alla fase ossidabile (sostanza organica/solfuri). Lo zinco è distribuito nelle frazioni non residuali e le percentuali di cadmio

hanno alti valori nella frazione scambiabile-carbonatica. La distribuzione degli elementi in traccia nelle varie frazioni chimiche del sedimento è strettamente legata al contenuto totale dei metalli nei sedimenti e alle proprietà fisico-chimiche del sedimento come il pH (per Zn), al contenuto di argille (per Cd), agli ossidi di ferro facilmente riducibili (per Pb) e alla sostanza organica per (Cu).
La valutazione cinetica della mobilità degli elementi in traccia ha rafforzato le informazioni ottenute con i dati delle estrazioni sequenziali, confermando che il Cd è l'elemento, tra quelli presi in esame, che presenta una maggiore mobilità e suggerendo che le frazioni di cromo ed di piombo, legate alla sostanza organica, possono risultare significativamente mobili.

7.2 Lago Lucrino

Dai dati relativi al contenuto totale e da quelli ricavati dall'applicazione della procedura BCR, combinati con la valutazione cinetica della mobilità degli elementi in traccia si evince che i sedimenti nel lago Lucrino presentano una non trascurabile contaminazione in termini di rischio tossicologico-ambientale. I livelli di concentrazione di alcuni elementi in traccia portano ad ipotizzare una situazione di contaminazione medio-bassa nelle zone ai margini della laguna, mentre al centro, a maggiore profondità, dove i sedimenti sono caratterizzati da un maggiore contenuto di argilla, si può individuare una zona di contaminazione medio-alta. Per il cadmio, il nichel e lo zinco i livelli di concentrazione sono assimilabili a quelli del "background" naturale, mentre il rame ed, in particolar modo, il piombo indicano un impatto antropico non trascurabile. I contenuti totali di arsenico sono molto alti in tutta la laguna: pur se l'origine sembra essere di naturale, dovuta alla presenza di fluidi geotermici in un ambiente comunque di origine vulcanica, tali livelli sono da tenere sotto controllo nelle valutazioni di rischio tossicologico-ambientale.
Le differenti frazioni (geo)chimiche, determinate mediante la procedura di estrazione sequenziale BCR a tre step, presentano una omogeneità della distribuzione degli elementi nei sedimenti campionati.
Il cromo è essenzialmente presente nella frazione residuale. Il rame è distribuito nella frazione residuale, nello step B e in quello C (sostanza organica). Lo zinco, il piombo e l'arsenico sono presenti nelle frazioni residuali e legati agli ossidi ed idrossidi di ferro e manganese. Le percentuali di cadmio hanno alti valori nella frazione scambiabile-carbonatica. La distribuzione degli elementi in traccia nelle varie frazioni chimiche del sedimento è strettamente legata al contenuto totale dei metalli nei sedimenti e alle proprietà fisico-chimiche del sedimento come il

pH e agli ossidi ed idrossidi di ferro e manganese (per Zn, As, Pb), al contenuto di argille (per Cd), e alla sostanza organica per Cu.
Relativamente al rischio associato all'arsenico, si deve notare che per la sua presenza negli step B e C può essere facilmente rilasciato nella fase acquosa per variazioni di pH o degli equilibri ossido-riduttivi.
Le prove condotte per valutare gli effetti dell'essiccamento sulla speciazione degli elementi in traccia hanno confermato che la modificazione del campione prima della procedura di estrazione sequenziale può provocare differenze nei risultati. Alcune di queste differenze possono avere spiegazioni semplici (diminuzione della percentuale estratta nello step C per Cu, Ni, Zn e As). Altre modificazioni sono dovute ad una generale ridistribuzione nelle varie fasi.
Per la valutazione cinetica della mobilità degli elementi in traccia sono stati utilizzati tre agenti liscivianti, con caratteristiche differenti (EDTA, Ossalato di Ammonio e Acido Acetico): dai dati ottenuti possiamo concludere che l'EDTA risulta quello più efficiente per le indagini su una matrice come quella studiata, ossia un sedimento con livelli di contaminazione non elevati. L'EDTA è un agente non specifico in grado di estrarre metalli presenti nella frazione scambiabile e sulla superficie dei siti di adsorbimento, permettendo comunque l'estrazione dei metalli legati alla frazione organica e agli ossidrossidi amorfi.
Il modello cinetico ad un componente ha descritto in maniera soddisfacente l'andamento dei dati sperimentali e l'ipotesi proposta, relativa al confronto delle costanti cinetiche con gli step della BCR, ha fornito buoni risultati per gli elementi studiati sia nel lago Lucrino sia nel lago Fusaro.
Considerando l'arsenico, il piombo e il rame, elementi le cui concentrazioni totali superano quelle di background, il modello cinetico utilizzato ha rafforzato le informazioni ottenute con i dati delle estrazioni sequenziali. Tali elementi, legati agli ossidi ed idrossidi di ferro e manganese e alla sostanza organica, sono associati sia alla frazione labile sia a quella moderatamente labile del sedimento (con valori del parametro **b** del modello cinetico applicato alcuni casi superiore a quelli di **a**), confermando che il rischio tossicologico/ambientale ad essi associato dipende dalle possibili variazioni degli equilibri ossido-riduttivi e di pH che possono avvenire nell'ambiente in cui si trova il sedimento.

7.3 Prove di semina e crescita di orzo su sedimento tal quale e con l'aggiunta di ammendanti.

La sperimentazione di tipo applicativo, finalizzata ai possibili miglioramenti delle tecniche di "phyitoremediation" e "phyitostabilization" e ad una valutazione in tal senso dell'effetto dell'aggiunta di "fanghi rossi" e compost, ha permesso di ricavare interessanti informazioni preliminari, fornendo sia alcuni risultati soddisfacenti sia indicazioni necessarie per ulteriori ricerche.

Dall'analisi conclusiva dei risultati ottenuti, è possibile affermare che l'impiego di ammendanti permette, in generale, la crescita delle piante ove essa non è possibile e la migliora ove essa già avviene. Inoltre, in linea teorica e per quanto dimostrato con le estrazioni sequenziali, l'utilizzo di fanghi rossi e compost potrebbe permettere di controllare gli effetti tossici dei metalli indagati per le piante, limitandone parzialmente la mobilità senza però impedirne totalmente la disponibilità per le piante necessaria per la phyitoremediation.

In termini di crescita delle piante su un sedimento sabbioso e salino, sono stati evidenti sensibili miglioramenti nei vasi nei quali il sedimento è ammendato. Da tale sperimentazione si può ipotizzare che l'effetto dell'aggiunta di soli fanghi rossi sia predominante rispetto all'incremento di sostanza organica (ed al suo effetto fertilizzante) dovuto all'aggiunta del compost, confermando l'importanza di ammendanti con caratteristiche minerali argillose e a forte componente di ossidi di ferro e manganese, che arricchiscono la struttura di un sedimento a forte componente sabbiosa.

Relativamente alla risposta ad un incremento di tossicità delle piante cresciute solo sedimento tal quale e piante cresciute su sedimento ammendato è risultato evidente che le piante, in entrambi i casi, hanno subito manifestato un blocco di crescita, ma quelle cresciute su sedimento ammendato sono risultate comunque vitali fino al termine dell'esperimento.

Le indicazioni ricavate dalla sperimentazione riguardano l'aumento dell'efficacia delle tecniche di recupero dei sedimenti contaminati e la riduzione del rischio tossicologico ambientale ad essi associato. Per rendere maggiormente infatti l'applicazione di tecniche di recupero di sedimenti contaminati, come *phytoremediation* e *phytostabilization*, è necessario garantire una sufficiente crescita delle piante e dell'apparato radicale.

L'impiego di ammendanti, ovviamente, non deve incrementare il livello di contaminazione di alcuni elementi tossici nel sedimento, con lo scopo di ridurre la mobilità di altri. Pertanto tali materiali devono essere scelti anche sulla base della loro qualità e della loro compatibilità

ambientale e non solo per le caratteristiche tali da migliorare la “struttura” del sedimento per favorire la crescita delle piante.

Sono previsti approfondimenti ed il lavoro sperimentale sarà concentrato sull’acquisizione di dati che consentano un bilancio di massa (sedimento, piante, acqua percolata).

…..la ricerca dovrebbe proseguire…(dove???).

Bibliografia

Agassi A., Levy G. J., Haddas A., Benyamini Y., Zhevelev H., Fizik E., Gotessman M., Sasson N., "Mulching with composted municipal solid wastes in Central Negev, Israel: I. effects on minimizing rainwater losses and on hazards to the environment". Soil & Tillage Research, 78,103-113, 2004.

Ahlf W, Calmano W., Forstner U., "Correlations between Chemical and Biological Evaluation Procedures for the Determination of Trace-Metal Availability from Suspended Solids". In 3rd International Symposium, Interactions between sediment and water, 140-143**,** CEP Consultants Ltd UK, Geneva-August 1984.

Aiuppa A., D'Alessandro W., Federico C., Palumbo B., Valenza M., **"**The acquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy"**.** Applied Geochemistry 18, 1283-1296, 2003.

Anawar H. M., Akai J., Sakugawa H., "Mobilizationof arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonato ions in groundwater". Chemosphere, 54, 753-762, 2004.

Angelucci A., "Guida allo studio della sedimentologia", ed. Nuova Cultura, 1989.

Ankley G. T., **"**Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumilations by benthic macroinvertebrates". Environ. Toxicol. and Chem., 15 (12), 2138-2146, 1996.

Ankley G. T., Mattson V. R., Leonard E. N., West C. W., Bennett J. L., "Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of the role of acid-volatile sulfide". Environ. Toxicol. and Chem., 12, 315-320, 1993.

Ankley G. T., Phipps G. L., Leonard E. N., Benoit D. A., Mattson V. R., "Acid-volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments". Environ. Toxicol. and Chem., 10, 1299-1307, 1991.

Bermond A., Yousfi I., Ghestem J.P., "Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in solis". The Analyst, 123, 785-789, 1998.

Bernhard M., Brinckman F. E., Sadler S. P., "The importance of chemical speciation in Environmental Process". Springer-Verlag, Berlin 1986.

Bianchi C. N., "Tipologia Ecologica delle Lagune Costiere Italiane". In Le lagune costiere: ricerca e gestione, edited by Carrada G. C., Cicogna F., Fresi E., CLEM Pubblicazioni, 1985.

Blaise C., Gagné F., Chèvre N., Harwood M., Lee K., Lappalainen J., Chial B., (…), Doe K., **“**Toxicity assessment of oil-contaminated freshwater sediments”. Environmental Toxicology, 19, (4), 267-273, 2004.

Bordas F., Bourg A. C. M., “A critical evaluation of sample pre-treatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load”. Water, Air and Soil Pollution 103, 137-149, 1998.

Bourg A. C. M., “Geochemical Control of Dissolved Cadmium, Copper and Zinc in the Low Salinity Zone of the Gironde Estuary, France**”**. In 3rd International Symposium, Interactions between sediment and water, 249-252, Geneva-August 1984, CEP Consultants Ltd UK.

Bowmer C. T., Scholten M. C. Th., “The environmental evaluation of harbour dredged sediments”. In Actes du Seminaire International sur les aspects environnementaux lies aux activites de dragages, session poster, Nantes 1989.

Brambati A., “Lagune e Stagni Costieri: due ambienti a confronto”. In Le lagune costiere: ricerca e gestione, edited by Carrada G. C., Cicogna F., Fresi E., CLEM Pubblicazioni, 1985.

*Breder R.***,** *Klahre P.,* **“**Distribution of Heavy Metals in Lake Zurich”. In 3rd International Symposium, Interactions between sediment and water, 113-116, Geneva-August 1984, CEP Consultants Ltd UK.

Bryan G. W., Lang Stan W. J., “Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to UK estuaries: a review”. Environ. Pollution, 76, 98-131, 1992.

Brunori C., Cremisini C., D’Annibale L., Massanisso P., Pinto V., “A cinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with result from sequential extraction”. Anal. Bioanal Chem., 381, 1347-1354, 2005.

Burton A. G. Jr., **“**Assessing contaminated aquatic sediments”. Environ. Sci. Technol., 26 (10), 1862-1875, 1992a.

Burton A. G. Jr., “Sediment Collection and Processing: Factors Affecting Realism”. In Sediment Quality Assessment, edited by Allen Burton G. Jr., Lewis Publishers USA, 1992b.

Campanella L., D’Orazio D., Petronio M. B., Pietrantonio E., “Proposal for a metal speciation study in sediments”. Anal. Chim. Acta, 309, 387-393, 1995.

Campi F., Tucci S., Nicolai I., Sgorbini S., “Dispersione e Geochimica dei Sedimenti Superficiali nel Mar Ligure (Varazze-Capo Noli).” In Studi Ambientali Dell’Area Costiera Di Vado Ligure, Indagine eseguita nell’ambito del “Progetto per la valutazione di impatto ambientale della centrale termoelettrica di Vado Ligure”, CR Enea.

Capodaglio G., Barbante C., Turetta C., Scarponi G., Ceseon P., "Analytical Quality Control: Sampling Procedures to Detect Trace Metals in Environmental Matrices". Mikrochim. Acta, 123, 129-136, 1996.

Carrada G. C., "Il lago Miseno: profilo ecologico e prospettive di recupero ambientale e produttivo". In Le lagune costiere: ricerca e gestione, edited by Carrada G. C., Cicogna F., Fresi E., CLEM Pubblicazioni, 1985.

Carrada G. C., Casotti R., Modigh M., Saggiomo V., "Presence of *Gymnodinium catenatum* (Dinophyceae) in a coastal Mediterranean Lagoon". Journal of Plankton Research, 13 (1), 229-238, 1991.

Carrada G. C., Fresi E., "Le Lagune Salmastre Costiere. Alcune riflessioni sui problemi e sui metodi". In Le lagune costiere: ricerca e gestione, edited by Carrada G. C., Cicogna F., Fresi E., CLEM Pubblicazioni, 1985.

Celico P., Dall'Aglio M., Ghiara M. R., Stanzione D., Brondi M., Prosperi M., "*Geochemical monitoring of the thermal fluids in the Phlegrean fields from 1970 to 1990*". Boll. Soc. Geol. It., 111, 409-422, 1992.

Chao T. T., "Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified Hydroxilamine Hydrochloride". Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36, 764-768, 1972.

Chapman P. M., "Sediment quality assessment: status and outlook". Journal of Acquatic Ecosystem Health, 4, 183-194, 1995.

Chapman P. M., Mann G. S., "Sediment quality values (SQVs) and ecological risk assessment (ERA)". Mar. Poll. Bull., 38 (5), 339-344, 1999.

Chapman P., Anderson B., Carr S., Engle V., Green R., Hameedi J., Harmon M., Haverland P., Hyland J., Ingersoll C., Long E., Rodgers J. Jr, Salazar M., Simbley P. K., Smith P. J., Swartz R. C., Thompson B., Windom H., "General Guidelines for using the Sediment Quality Triad". Mar. Poll. Bull., 34 (6), 368-372, 1997.

Chen W., Tanand S. K., Tay J. H., "Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservois". Wat., Air and Soil Pollution, 92, 273-287, 1996.

Comans R. N. J., "Sorpotion of cadmium and cesium at mineral/water interfaces: reversibility and its implications for environmental mobility". Thesis University of Utrecht, 1990.

Comans R. N. J., Van Dijk C. P. J., "The role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing". Nature, 336, 151-154, 1998.

Corniello A., Nicotera V., "Geologia, idrogeologia etc. della zona SW dei Campi Flegrei". In Le lagune costiere: ricerca e gestione, edited by Carrada G. C., Cicogna F., Fresi E., CLEM Pubblicazioni, 1985.

Cortecci G., Noto P., Panichi C.. "*Environmental isotopic study of the Campi Flegrei (Naples, Italy) geothermal field*". J. of Hydrology 36, 143-159, 1978.

Cremisini C., “Limiti di Accettabilità della Contaminazione dei Siti e Ripristino Ambientale”. In Proceeding of Convegno: Il problema dei rifiuti nella gestione del territorio, Ed. Perrone, 211-238, Lecce 1999.

Cunningham S. D., Ow D. W., “Promises and prospects of phytoremediation**”.** Plant Physiology, 110, (3), 715-719, 1996.

Davidson C. M., Ducan A. L., Littlejohn D., Ure A. M.,Garden L.M., “A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metal in industially-contaminated land”. Anal. Chim. Acta, 363, 45-55, 1998.

De Magistris M. A., dispense Corso di Sedimentologia, Università Partenope, a.a. 1996-1997.

De Wolf P., Baeteman M., “Ecological impact of dredged material disposal in Belgian Coastal Waters”. In Cats Congress (congress on Characterisation and Treatment of Sludge), 3.13-3.23, Ghent 1991.

DeWitt T. H., Swartz R. C., Hansen D. J., McGovern D., Berry W. J., “Bioavailability and chronic toxicity of cadmium in sediment to estuarine amphipod *leptocherius plumulosus*”. Environ. Toxicol. and Chem., 15 (12), 2095-2101, 1996.

Di Toro D. M., Mahony J. D., Hansen D. J., Scott K. J., Hicks M. B., Mayr S. M., Redmond M. S., **“**Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide”. Environ. Toxicol. and Chem., 9, 1487-1502, 1990.

Donazzolo R., Orio A. A., Pavoni B., Perin G., **“**Heavy metals in the sediments of Venice Lagoon”. Oceanol. Acta, 7 (1), pp. 25-31, 1984.

Drosdoff M., Miles E. F., “Action of hydrogen peroxide on weathered mica”. Soil Sci., 46, 391-395, 1938.

Durand M., Florkowki C., George P., Walmsley T., Weinstein P., Cole J., “Elevated trace element output in urine following acute volcanic gas exposure”. J. of Volcanology and Geothermal Research 134, 139-148, 2004.

Eggleton J., Thomas K.V. “A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events”. Environmental International, 30, 973-980, 2004.

El Bilali L., Rasmussen P. E., Hall G. E. M., Fortin D., “Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments”. Applied Geochemistry 17, 1171-1181, 2002.

Engler R. M., Brannon J. M., Rose J., Bigham G., “Chemistry of marine sediments”. Ed. Ann Arbor Sci Publ., 163-171, 1977.

Engler R. M., Mathis D. B., "Dredged-Material Disposal Strategies". In Oceanic Processes in Marine Pollution, vol. 3, Marine Waste Management: Science and Policy, edited by M. A. Champ, P. Kilho Park. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1989.

Fangueiro D., Bermond A., Santos E, Carapuca H., Duarte A., "Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach oh the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions". Analytica Chimica Acta 459, 245-256, 2002.

Farias S., Casa V. A., Vazquez C., Ferpozzi L, Pucci G. N., Cohen I. M., "Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain". The Science of Total Environment 309, 187-199, 2003.

Farmer V. C., Mitchell B. D., "Occurrence of oxalates in soil clays following hydrogen peroxide treatment". Soil Sci., 96, 221-229, 1963.

Fay R. R., "A Rapid Screening Test for the Regulation of Dredged-Material Disposal in the Ocean". In Oceanic Processes in Marine Pollution, vol. 3, Marine Waste Management: Science and Policy, edited by M.A. Champ, P. Kilho Park. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1989.

Ferguson J. E., "Inorganic Chemisrty and the Earth". Pergamon Press, 1982.

Fjeld E., Rognerud S., Steiness E., "Influence of Environmental Factors on Heavy Metal Concentration in Lake Sediments in Southern Norway Indicated by Path Analysis". Can. J. Fish. Aquat. Sci., 51, 1708-1720, 1994.

Forstner U., "Contaminated Sediment". In Lecture Notes in Earth Sciences, ed. Battacharji S., Friedman M., Neugebaure H. J., Springer-Verlag, 1989b.

Forstner U., "Environmental factors controlling the uptake and release of organic and inorganic pollutant burden". In Actes du seminaire international sur les aspects environnementaux lies aux activites de dragages, session I, 33-47, Nantes 1989.

Forstner U., Ahlf W., Calmano W., "Sediment quality objectives and criteria development in Germany". Wat. Sci. Tech., 28 (8-9), 307-316, 1993.

Forstner U., Ahlf W., Calmano W., Kersten M., Recke M., "Mobility of trace metals in dredged harbour sediment". In 3rd International Symposium, Interactions between sediment and water, 41-44, CEP Consultants Ltd UK, Geneva-August 1984.

Forstner U., Muller G., "Heavy Metal Accumulations in River Sediments: A Response of Environment Pollution". Geoforum 14, 53-61, 1973.

Forstner U., Salomons W., "Mobilization of Metals from Sediments". In Metals and their Compounds in the Environment, Ernest Merian, 379-398, 1990.

Frache R., "Tecniche di campionamento delle acque". In Metodi Analitici per il Controllo della Contaminazione Chimica, Scuola Nazionale Suolo e acque interne, Viterbo 2000.

Frascari F., Frignani M., Giordani P., Guerzoni S., Ravaioli M., "Sedimentological and geochemical behaviour of heavy metals in the area near the Po River Delta". Mem. Soc. Geol. It., 27, 469-481, 1984.

Gazzetta Ufficiale - Serie generale "Decreto legislativo n° 748/1984: Nuova disciplina dei fertilizzanti e successive modificazioni e integrazioni". *Supplemento ordinario* n° 64 - *Gazzetta Ufficiale-Serie generale* n° 305 - 6 novembre 1984.

Gardner M., "Dissolved phase speciation of zinc in the humber estuary". Chemosphere, 38 (9), 2117-2124, 1999.

Geldmacher-vonn Mollinkrodt M., "Acute Metal Toxicity in Humans". Edit by E. Merian, 1990.

Gentile J. H., Bierman V. J. Jr., Paul J. F., Walker H. A., Miller D. C., "A Hazard Assessment Research Strategy for Ocean Disposal". In Oceanic Processes in Marine Pollution, vol. 3, Marine Waste Management: Science and Policy, edited by M.A. Champ, P. Kilho Park. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1989.

Gismera M. J., Lacal J., Da Silva P., Garcia R., Se villa M. T., Procopio J. R., "Study of metal fractionation in rivers sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures". Environ. Pollution, 127, 175-182, 2004.

Gentilomo M. "Il trattamento e la destinazione finale dei materiali dragati – aspetti generali e casi particolari". VIII Convegno A.I.O.M. (Associazione Italiana di Ingegneria Offshore e Marina), CR Enea Lerici, 1998.

Gotoh S., Patrick W. H. "Trasformation of Fe in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH". Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38, 66-71, 1974.

Gotoh S., Patrick W. H., "Trasformation of Mn in a waterlogged soil as affected by redox potential and pH". Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 738-742, 1972.

Griepink B., "Some consideration with regard to the quality of results of analysis of trace element extractable contents in soil and sediments". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51 (1-4), 123-128, 1993.

Griggs G. B., Johnson S., "Bottom Sediment Contamination in the Bay of Naples, Italy". Mar. Poll. Bull., 9, 208-214, 1978.

Guerzoni S., "Trasport of trace metals by sedimentation in the Adriatic Sea". In Transport of pollutants by sedimentation, collected papers from the First Mediterranean Workshop, 45, 161-181, 1990.

Gulmini M., Zelano V., Gastaldi D., Ostacoli G., "Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn Content in Sediments: the Venice Lagoon". Annali di Chimica, 88, 267-277, 1998.

Gupta S. K., Aten C., "Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentration in contaminated soils". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 25-46, 1993.

Gupta S. K., Vollmer M. K., Krebs R., "The importance of mobile, mobisable and pseudo-total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management". The Science of the total Environment, 178, 11-20, 1996.

Gurbutt P. A., Campbell J. A., "Evaluation of dumping sites". In Actes du seminaire international sur les aspects environnementaux lies aux activites de dragages, session II, 129-136, Nantes 1989.

Hadas A., Agassi M., Zhevelev H., Kautsky L., Levy G. J., Fizik E., Gotessman M., "Mulching with composted municipal solid wastes in the Central Negev, Israel: II. Effect on available nitrogen and phosphorus and on organic matter in soil". Soil & Tillage Research, 78,115-128, 2004.

Hakanson L., "Sediment Variability". In Sediment Quality Assessment, edited by Allen Burton G. Jr., Lewis Publishers USA, 1992.

Hanay A., Büyüksönmez F., Kiziloglu F., Cambolat M. Y., "Reclamation of saline-sodic soils with gypsum and MSW compost". Compost Science & Utilization 12, (2),175-179, 2004.

Hani H., Gupta S., "Environmental effects of organic and inorganic contaminants in seawage sludges", edited by R. D. Davis, G. Hucker, P. L'Hermite, Reidel, Dordrecht, 121-129, 1982.

Hans J., "Effects of Metals on Domestic Animals. In Metals and their compounds in the Environment", edited by Ernest Merian, 1990.

Holmes C. W., Slade E. A., Mc Lerran C. J., "Migration on Redestribution of zinc and cadmium in marine estuarine system". Environ. Sci. Technol., 8, 255-259, 1974.

Houba V. J. G., Lexmond Th. M., Novozamsky I., Van Der Lee J. J., "State of art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment". The Science of the Total Environment, 178, 21-28, 1996.

Huang J W., Orser C. S., Kapulnik Y., Blaylock M. J., Epstein A. L., et. al., "EDTA and Pb–EDTA accumulation in Brassica juncea grown in Pb–amended soil". Plant and Soil, 208, 87-94, 1999

Hunt D. T. E., "Trace Metal Speciation and Toxicity to aquatic organisms. A review". WRc Technical Report Tr 247 - Medmenham: Water Research Centre, 1987.

Il Mattino, quotidiano nazionale 6/9/2005.

Jones B., Turky A., "Distribution and Speciation of Heavy Metals in Surficial Sediments from the Tees Estuary, North-east England". Mar. Poll. Bull., 34 (10), 768-779, 1997.

Kelderman P., Alaerts G. J., Nyi Hla Nge, **"**Heavy metals in canal sediments of the Hague (the Netherlands): an inventory and use of acid extraction treatment". In Cats Congress (congress on Characterisation and Treatment of Sludge), 4.53-4.58, 1991.

Kerdijk H., "Characterization of sediments in dredged zones and zones of disposal"**.** In Actes du seminaire international sur les aspects environnementaux lies aux activites de dragages, session II, 101-114, Nantes 1989.

Kersten M. "Speciation of trace metals in sediments". In Chemical speciation in the environment. Edited by Ure A.M., Davidson C.M.

Kralik M., "A rapid procedure for environmental samplig and evaluation of polluted sediments". Applied Geochemistry, 14, 807-816, 1999.

*La provincia di Napoli, "*Risorse paesistiche ed ambientali nella provincia di Napoli". Rivista La provincia di Napoli Suppl. 4/6 1992.

Latouche C., Dumon J. C., Lavaux G., Pedemay Ph., "Trace metal speciation and research in marine geochemistry". Inter. J. Environ. Anal. Chem., 51, 177-185, 1993.

Lee C. R., Skogerboe J. G., "A Management Strategy for Dredged Material Disposal that Incorporates Test Methods Simulating Disposal Environments". In 3rd International Symposium, Interactions between sediment and water, 37-40**,** CEP Consultants Ltd UK, Geneva-August 1984.

Leschine T. M., Quinn R. J., "Decision Analysis as an Aid to Future Waste Management". In Oceanic Processes in Marine Pollution, vol. 3, Marine Waste Management: Science and Policy, edited by M.A. Champ, P. Kilho Park. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1989.

L'Her Roux L., Le Roux S., Appriou P., "Behaviour and Speciation of Metallic Species Cu, Cd, Mn And Fe During Estuarine Mixing". Mar. Poll.. Bull., 36 (1), 56-64, 1998.

Lietz W., Galling G., "Metals from sediments". Wat. Res., 23 (2), 247-252, 1998.

Lombi E., Zhao F. J., Dunham S. J., McGrath S. P., "Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: Natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction" Journal of Environmental Quality, 30, (6), 1919-1926, 2001.

Long E. R., Wilson C. J., "On the Identification of Toxic Hot Spots using Measures of the Sediment Quality Triad", Mar. Poll. Bull., 34 (6), 373-374, 1997.

Lopez-Sanchez J. F., Rubio R., Rauret G., "Comparison of two sequential extracion procedures for trace metal partitioning in sediments". Inter. J. Environ. Anal. Chem., 51, 113-121, 1993.

Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., Fiedler H. D., Rubio R., Rauret G., Muntau H., Quevauviller P., "CRM 601, A stable materials for its extractable content of heavy metals". Analyst, 123, 1675-1677, 1998.

Madejon E., Lopes R., Murilli Y. M., Cambrera F., "Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: Effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain)". Agriculture, Ecosystems and Environment, 84, (1), 55-65, 2001.

Manahan S. E., "Environmental Chemistry", VI edizione, CRC Press, Boca Ranton, 1994.

Martin R. T., "Calcium oxalate formation in soil from hydrogen peroxide treatment". Soil Sci., 77, 143-145, 1954.

Martini M., Giannini L., Buccianti A., Prati F., Cellini Legittimo P., Bozzelli P., Capaccioni B., 1980-1990: "Ten years of geochemical investigation at Phlegrean Fields (Italy)". J. of Volcanology and Geothermal Research 48, 161-171, 1991.

Martini M., Giannini L., Cellini Legittimo P., Piccardi G., Capaccioni B. "I fenomeni termali dei campi Flegrei: risultati delle osservazioni geochimiche dal 1980 al 1989". Bollettino GNV, 1, 387-397, 1989.

Mc Grath D., "Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils". The Science of the total Environment, 178, 37-44, 1996.

Menegazzo Vitturi L., Molinaroli E., Pistolato M., Rampazzo G., "Geochemistry of recent sediments in the Lagoon of Venice". Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, 42, 59-72, 1987.

Mertens J., Vervaeke P., Schrijver A., Luyssaert S., "Metal uptake by young trees from dredged brackish sediment: limitations and possibilities for phytoextraction and phytostabilisation". Science of the Total Environment, 326, 209-215, 2004.

Mester Z., Cremisini C., Ghiara E., Morabito R., "Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples". Anal. Chim. Acta, 18621, 1-10, 1997.

Miller W. P., Martens D. C., Zelazny L. W., "Effects of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils". Soil Sci. So. Am. J., 50, 1986.

Millward G. E., Moore R. M., "The Adsorption of Cu, Mn and Zn by Iron Oxyhydrate in Model Estuarine Solutions". Water Res., 16, 981-985, 1982.

Ministero dell'Ambiente, "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e reimpiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia (art.4, comma 6, L. 360/91)". Roma 1993.

Ministero delle Politiche Agricole e Forestali., "Metodi di Analisi Chimica del Suolo". Ed. Franco Angeli, 2000.

Ministry of Environment, Lands and Parks, "Criteria for managing contaminated sediment in British Columbia" prepared pursuant to section 26 (1) of the Waste Management Act, 1999.

*Min. dell'Ambiente e della tutela del territorio, Museo Friulano di Storia Naturale – Comune di Udine, "*Laghi Costieri e stagni salmastri, un equilibrio dinamico fra acque dolci e salate". *Quaderni Habitat (7-8) 2004*.

Mitchell B. D., Former V. C., Mc Hardy W. J., "Amorphous inorganic materials in soil". Advance Agron., 16, 327-383, 1964.

Montaser A., McLean A., Liu H., "Inductively Coupled Mass Spectrometry". Ed. Montaser, cap.1, 1998.

Morabito R., "Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples". J. Anal. Chem., 351, 378-385, 1995.

Mossop K. F., Davidson C. M., "Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments". Analytical Chimica Acta, 478, 111-118, 2003.

Motti R., Maisto A., Migliozzi A., Mazzolami S., "Le trasformazioni del paesaggio agricolo e forestale dei Campi Flegrei nel XX secolo". Doc. Univeristà degli Studi di Napoli- Facoltà di Scienze Agrarie.

Nauke M. K., "Obligations of Contracting Parties to London Dumping Convention". In Oceanic Processes in Marine Pollution, vol. 3, Marine Waste Management: Science and Policy, edited by M.A. Champ, P. Kilho Park. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1989.

Norton M. G., "A Rationale for Monitoring Ocean Dumpities". In Oceanic Processes in Marine Pollution, vol. 3, Marine Waste Management: Science and Policy, edited by M.A. Champ, P. Kilho Park. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1989.

Novozamsky I., Lexmond Th. M., Houba V. J. G., "A single extraction procedure for valutation of uptake of some heavy metals by plants". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 47-58, 1993.

Nurnberg H. W., "Investigations of Heavy Metals Speciation in Natural Waters by voltammetric procedures". J. Anal. Chem., 316, 557-565, 1983.

O'Donnel J. R., Kaplan B. M., Allen H. E., "Bioavailability Trace Metal in Natural Waters". In Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Seventh Symposium, R. D. Cardwell, R. Purdy, R. C. Bahner, Eds. Philadelphia American Society for Testing and Materials, p. 485, 1994**.**

Orsini L., Bermond A., "Application of a sequential extraction procedure to calcareous soil samples: preliminary studies". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 97-108, 1993.

Pagano G., Cipollaro M., Corsale G., Esposito A., Ragucci E., Giordano G. G., Trieff N. M., "The sea urchin: Bioassay for Assessment of Damage from Environmental contaminants. In Comminity toxicity testing. Association for Standard Testing and Materials, Cairns J. Jr, 66-92, Philadelphia, 1996.

Patrick W. H., Verlaoo A. J., "Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediment as affected by pH and redox conditions". Wat. Sci. Technol., 37 (6-7), 165-172, 1998.

Peltier E., Dahl A. L., Gaillard J. F., "Metal speciation in anoxic sediments: when sulfides can be construed as oxides". Environ. Sci. Technol., 39, 311-316, 2005.

Pequegnat W. E., "Chimical and physical approaches for assessing the bioavailability of contaminants in sediments". In Actes du seminaire international sur les aspects environnementaux lies aux activites de dragages, session II, 115-118, Nantes 1989.

Perez-Cid B., Lavilla I., Bedicho C., "Speeding of three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound". Anal. Chiem. Acta, 360, 35-41, 1998.

Perin G., Fabris R., Manente S., Rebello Wagener A., Hamacher C., Scotto S., "A five-year on the heavy-metal pollution of Guanabara bay sediments (Rio De Janeiro, Brasil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochimical speciation". Wat. Res., 31 (12), 3017-3028, 1998.

Petit D., Thomas M., Lamerts L., "Origin and Historical Records of Heavy Metals in River Sediments coming from Not Heavily Industrialized Areas". In 3rd International Symposium, Interactions between sediment and water, 118-121, CEP Consultants Ltd UK, Geneva-August 1984.

Petit M. D., Rucandio M. I., **"**Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment". Anal. Chim. Acta, 401, 283-291, 1999.

Petronio B. M., Cosma B., Mazzucotelli A., Rivaro P., "A Multi Method Approach to Study Humic Compounds and Metal Speciation in Marine Sediment Samples". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 54, 45-56, 1993.

Pickering W. F., "Metal ion speciation soil and sediments (a review)". Or. Geol. Rev., 1, 83-146, 1986.

Pohl C., Hennings U., Petersohn I., Siegel H., "Trace Metal Badget, Transport, Modification and Sink in the Transition Area between the Order end Peene Rivers and the Southern Pomeranian Bight". Mar. Poll. Bull., 36 (8), 598-616, 1998.

Power E. A., Chapman P. M., "Assessing Sediment Quality". In Sediment Quality Assessment, edited by Allen Burton G. Jr., Lewis Publishers USA, 1992.

Prater B. L., Anderson M. A., "A 96-hour bioassay of Otter Creek, Ohio". Journal WPCF, 2099-2106, 1977.

Pueyo M., Rauret G., Luck D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller P., Lopez–Sanchez J. F., "Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure". J. Environ. Monit., 3, 243-250, 2001.

Qiang T., Xiao-Quan S., Zhe-ming N., "Evaluation of sequential extraction procedure for the fractionation of the amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils". The Science of the total Environment, 151, 159-165, 1994.

Quevauviller P., "Requirements for production and use of Certified Reference Materials for Speciation analysis: a European Commission perspective". Spectrochim. Acta, part B, 53, 1261-1279, 1998.

Quevauviller P., Maier E. A., Griepink B., "Reference materials". In Encyclopedia of Analytical Science, 7, 4430, Towenshend, London 1995.

Quevauviller P., Rauret G., Griepink B., "Single and sequential extraction in sediments and soil". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51,. 231-235, 1993a.

Quevauviller P., Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Ure A. H. Muntau.,"Three-step sequential extraction procedure for the determination of the extractable contents of trace metals in sediment". Report of the European Commission's Standards, Measurements and Testing Programme (BCR) of DG XII, Luglio, 1999.

Quevauviller P., Ure A., Muntau H., Griepink B., "Improvement of analytical measurements within the BCR-programme: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 129-134, 1993b.

Quevauviller P., Van der Sloot H. A., Ure A., Muntau H., Gomez A., Rauret G., "Conclusion of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment". Sci. Tot. Environ., . 178, 133.139, 1996.

Ragone A., Benassai G., Dispense Corso di Regime e Protezione dei litorali, Università Partenope, A.A. 1999-2000.

Rainbow P. S., "Biomonitoring of Heavy Metals Availability in the Marine Environment". Mar. Poll. Bull., 31 (4-12), 183-192, 1995.

Ramos R., Hernandez L. M., Gonzales M. J., "Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc from or near Donana National Park". Journal of Environmental Quality, 23, 50-57, 1994.

Rand G. M., "Fundamental of Acquatic Toxicology". Ed. Taylor, Francis, 1995

Ranu G., Tandon S. N., Marthur R. P., Singh O. V., "Speciation of metals in Yumana river sediments". Sci. Tot. Environ., 136, 229-242, 1993.

Rauret G., "Extraction procedures for determination of heavy metals in contaminated soil and sediment". Talanta,. 46, 449-455, 1998.

Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M. Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller P., "Application of a modified BCR sequential extraction (three step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sawage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content". J. Environ. Monit., 2, 228-233, 2000.

Rigillo Troncone M., "Analisi ambientale della fascia costiera flegrea". In Le lagune costiere: ricerca e gestione, edited by Carrada G. C., Cicogna F., Fresi E., CLEM Pubblicazioni, 1985.

Rubio R., Ure A. M., "Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soil and sediments". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 205-217, 1993.

Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J. F., Rubio R., Rauret G., Thomas R. P., Davidson C. M., Ure A. M., "Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainity in the BCR three-stage sequential procedure". Anal. Chim. Acta, 382, 317-327, 1999.

Sahuquillo A., Rigol A., Rauret G., "Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals contaminated soils and sediments". *Trends* in Analytical Chemistry, 22, (3), 2003.

Salomons W., "Adoption of common schemes for single and sequential extractions of trace metal in soil and sediments". Intern. J. Environ. Chem., 51, 3-4, 1993.

Salomons W., "Adsorption Processes and Hydrodinamic Conditions in Estuaries". Environ. Technol., Lett. 1, 356-365, 1980.

Salomons W., Forstner U., "Metals in the hydrocycle". Springer-Verlag Berlin, 1984.

Salomons W., Forstner U., "Trace metal analysis on polluted sediments, part 2. Evaluation of environmental impact". Environ. Technol., Lett., 1, 506-517, 1980.

Salt D. E., Smith R. D., Raskin I., "Phytoremediation". Annual Review of Plant Biology, 49, 643-668, 1998.

Sarno D., Zingone A., Saggiomo V., Carrada G. C., "Phytoplankton biomass and species composition in a Mediterranean Coastal Lagoon". Hydrobiologia, 271, 27-40, 1993.

Sauerbeck D. R., Styperek P., "Processing and use of seawage sludge". Ed. by P. L'Hermite and H. Ott., Reidel, Dordrecht, 431-434, 1983.

Sauerbeck D., Styperek P., "Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sudges and Soils". Ed. by R. Leschber, R. D. Davis, P. L'Hermite, Elsevier, Appl. Sci., 49-66, London 1985.

Savvides C., *Papadopoulos A., Haralambous K. J., Loizidou M.,* "Sea sediments contaminated with heavy metals: speciation and removal". Wat. Sci. Tech., 32 (9-10), 65-73, 1995.

Scoog D. A., West D. M., "Principles Instrumental Analysis", Holt, Rinehart and Winston, New York 1986.

Selli R., Frignani M., Giordani P., "Inquinamento dei sedimenti marini". Mar. Poll. Bull., 22 (7), 360-362, 1991.

Sharp W. E., Nardi G., "A study of the Heavy-Metal pollution in the bottom sediments at Porto di Bagnoli (Naples)". Journal of Geochimical Exploration, 29, 31-48, 1987.

Shukla A., Zhang Y., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S., "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water". J. of Hazardous Materials, 95, 137-152, 2002.

Shuman L. M., "Fractionation method for soil microelements". Soil Sci., 140, 11-22, 1995.

Shuman L. M., "Separating soil Iron- and Manganese-oxide Fractions for Microelements Analysis". Soil Sci. Soc. Am. J., 46, 1099-1102, 1982.

Shuman L. M., "Sodium Hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter". Soil Sci. Soc. Am. J., 47, 650-660, 1983.

Simmers J. W., Lee C. R., Marquenie J. M., "Use of Bioassays to Predict the Potential Bioaccumulation of Contaminants by Animals Colonizing Upland and Wetland Habitats with Contaminated Dredged Material". In 3rd International Symposium, Interactions between sediment and water, 63, CEP Consultants Ltd UK, Geneva-August 1984.

Silvestroni P., "Fondamenti di Chimica", IX edizione, Masson editoriale Veschi, 1992.

Song Q. J., M Greenway G., "A study of elemental leachability and retention capability of compost". J. Environ. Monit. 6, 31-37, 2004.

Soto-Jimenez M., Paez-Osuna F., Ruiz Fernandez A. C., "Geochemical evidence of the anthropogenic alteration of trace metal composition of sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California)". Environmental Pollution 125, 423-432, 2003.

Spagnolo M., "Aspetti Economici della Gestione delle Risorse Biologiche Lagunari". In Le lagune costiere: ricerca e gestione, edited by Carrada G. C., Cicogna F., Fresi E., CLEM Pubblicazioni, 1985.

Stumm W., Morgan J. J., "Aquatic Chemistry". Edited by Wiley J. & Son, New York 1981.

Surija B., Branica M., "Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the KrKa river estuary obtained by sequential extraction". Sci. Tot. Environ., 170, 101-118, 1995.

Svete P., Milacic R., Pihlar B., "Optimization of an extraction procedure for determination of total water-soluble Zn, Pb, Cd and their species in soils from mining area". Annali di Chimica, 90, 2000.

Tack F., Verloo M., "Characterization of metals (Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Fe) in five flemish dredged materials samples". In Cats Congress (congress on Characterisation and Treatment of Sludge), Characterisation and treatment of contaminated dredged material, 2.45-2.49, 1991a.

Tack F., Verloo M., "Estimation and testing of environmental effects of heavy metals in dredged materials". In Cats Congress (Congress on Characterisation and Treatment of Sludge), 3.55-3.59, 1991b.

Templeton D. M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L. G. Muntau H., Van Leeuwen H. P. Lobinski R., "Guidelines from terms related to chemical speciation and fractionation of elements. definitions, structural aspects and methodological approaches". Puer Appl. Chem., 72, (8), 1473-1470, 2000.

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". Anal. Chem., 51, 844-851, 1979.

Tessier A., Turner D. R., "Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic System". Vol. 3, ed. by Wiley, IUPAC Series Analytical and Physical chemistry of Environmental Sistems, 1995.

Thomas R. P., Ure A. M., Davidson C. M., Littlejohn D., "Three-stage sequential extraction procedure for the determination of the metals in river sediment". Anal. Chim. Acta, 286, 423-429, 1994.

Thomson E. A., Luoma S. M., Cain D. J., Johansson C., "The effect of sample storage on the extraction of Cd, Zn, Fe, Mn and organic material from oxidized estuarine sediments", Water Air Soil Pollution, 14, 215-233, 1980.

U.S. Army Corps of Engineers, "A preliminary evaluation of contaminant release at the point of dredging". In Environmental effects of dredging technical notes, vol. II, compiled by Dredging Operations Technical Support Program, EEDP-09-3, 1988a.

U.S. Army Corps of Engineers, "Evaluation of Sediment Genotoxicity: workshop Summary and Conclusions". In Environmental effects of dredging technical notes, compiled by Dredging Operations Technical Support Program, EEDP-01-23, 1990.

U.S. Army Corps of Engineers, "Factors influencing bioaccumulation of sediment-associated contaminants by aquatic organism; factors related to sediment and water". In Environmental effects of dredging technical notes, compiled by Dredging Operations Technical Support Program, EEDP-01-18, 1989a.

U.S. Army Corps of Engineers, "Influence of environmental variables on bioaccumulation of mercury". In Environmental effects of dredging technical notes, compiled by Dredging Operations Technical Support Program, EEDP-01-14, 1988b.

U.S. Army Corps of Engineers, "Procedures for examing the relationship between sediment geochemistry and biological impacts of contaminants". In Envoronmental effects of dredging technical notes, vol. II, compiled by Dredging Operations Technical Support Program, EEDP-04-10, 1989b.

U.S. Army Corps of Engineers, "Techniques for reducing the cost of sediment evaluation". In Environmental effects of dredging technical notes compiled by Dredging Operations Technical Support Program, EEDP-06-2, 1988c.

U.S. Army Corps of Engineers (COE) and Environmental Protection Agency (EPA), Region II, "Guidance for performing tests on dredged material to be disposed of ocean waters". New York December 1984.

U.S.D.A., Soil Taxonomy, 1999.

Ure A. M., "Single extraction schemes for soil analysis and related applications". The Science of the total Environment, 178, 3-10, 1996.

Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P., "Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment". Quality Assurance for Environmental Analysis, 505-523, 1995.

Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B., "Speciation of heavy metals in soil and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the commission of the European Communites". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 135-151, 1993a.

Ure M., Thomas R., Littlejohn D., "Ammonium acetate extracts and their analysis for the speciation of metal ions in soil and sediments". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 65-84, 1993.

Vale C., "Evaluation of the ecological impact". In Actes du Seminaire International sur les aspects environnementaux lies aux activites de dragages, session II, 119-128, Nantes 1989.

Valentino G. M., Stanzione D.. "*Localizzazioni storiche e caratteristiche principali del sistema idrotermale flegreo*". Boll. Soc. Natur. Napoli – Nuova serie – 1, 123-142, 2001.

Vallini G., De Gregorio S., Pera A., Cunha Queda A., "Exploitation of composting management for either reclamation of organic wastes or solid-phase treatment of contaminated environmental matrices". Environmental Reviews 10, (4), 195-207, 2003.

Van Hoof J., "General strategy of the waterways of the flemish region for handling and disposal of contaminated dredged material". In Cats Congress (congress on Characterisation and

Treatment of Sludge), Characterisation and treatment of contaminated dredged material, 4.21-4.27, 1991.

Van Luin A. B., Plantenga S. H., "The Cleaning-up of Contaminated Sediments in the Netherlands". In Cats Congress (congress on Characterisation and Treatment of Sludge), Characterisation and treatment of contaminated dredged material, 4.1-4.8, 1991.

Van Ryssen R., Alan M., Goeyens L., Baeyens, "The use of flox-corer experiments in the determination of heavy metal re-distribution in and of potential leaching from the sediments". Water Sci. Tech., 37, 283-290, 1998.

Vidal M., Rauret G., "Two approches for sequential extraction of radionuclides in soils: batch and column methods". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 85-95, 1993.

Viro P. J., "Use of ethylene-diaminitetreacetic acid in soil analysis". Experimental Soil Sci., 79, 459-465, 1995.

Visser W. J. F., "Contaminated land policies in some industrialized countries". In European Conservation Strategy, 6th European Ministerial Conference on the Environment Strasbourg 1990, The Hague, 2nd Edition, 1994.

Vitale A., Meridia M., Ragone A., Carrada G., Rigillo Troncone M., De Luca M., "Il controllo ambientale nei Campi Flegrei". Progetto Pozzuoli, quaderni di documentazione.

Volterra L., Maffiotti A., Bona F., Bruno E., "Analisi e recupero dei sedimenti marini". In Quaderni di protezione ambientale, 57, 1994.

Wallmann K., Kersten M., Gruber J., Forstner U., "Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 51, 187-200, 1993.

Wang F., Chapman P. M., Allen H. E., "Misapplication of Equilibrium Partitioning Coefficients to Derive Metals Sediments Quality Values". Mar. Poll. Bull., 38 (5), 423-425, 1999.

Wolfe D. A., "A Decision-Analytic Approach for Development of Optimal Waste Management Strategies". In Oceanic Processes in Marine Pollution, vol. 3, Marine Waste Management: Science and Policy, edited by M.A. Champ, P. Kilho Park,. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1989.

Wood J. M., Brinckman F. E., Chakvabart A. M., Craig P. J., Forstner U., Flowler A., Herms U., Krull I. S., Mackay D., Olson G. J., Russel D. H., Salomons W., Siler S., "The importance of Chemical Speciation in Environmental Processes". Bernhard M., Brinckman F. E., Sadler P. S., Springer-Verlag, 425-441, Berlin 1986.

World Health Organization, Trace elements in human nutrition and health. Ed. World Health Organization, Geneva, 1996.

Zafiropoulos D., “Heavy Metals in Mediterranean Waters and Sediments”. In Heavy Metals in the Environment, vol. 2, 1985.

Zullig H., “Sedimente als Ausdruk des Zustandes eines Gewassers”. Schiwiz. Z. Hydrol., 18, 7-143, 1987.

Ringraziamenti

A conclusione di tale lavoro, sotto molti aspetti di non facile realizzazione, ma svolto in maniera caparbia e tenace, sento di voler esprimere la mia riconoscenza verso coloro che hanno dato un contributo insostituibile alla riuscita di esso. Non si tratta di un'operazione retorica ed automatica, ma piuttosto l'espressione sincera ed affettuosa di stima e gratitudine verso chi ha creduto nel mio operato.

Ringrazio la sezione BIOTEC-AGRO dell'ENEA nella persona del Dott. Stefano Canese e del Dott. Roberto Balducchi che mi hanno concesso il tempo per portare a termine la mia ricerca, pur non trascurando il mio lavoro di borsista. Insieme a loro un caloroso grazie a miei compagni di lavoro, Sara, Valentina, Vincenzo e Riccardo.

Rivolgo un pensiero riconoscente alla Prof.ssa Paola Adamo che ha accettato e svolto l'incarico di tutor mostrando forte interesse nei confronti dell'argomento da me scelto; ha seguito le fasi della mia ricerca spronandomi affinchè potessi dare sempre il massimo.

Inoltre, ringrazio la sezione PROT-CHIM, per avermi concesso spazi e strumenti fondamentali alla realizzazione del lavoro e per la disponibilità di tutti coloro che ne fanno parte, in particolar modo G. Armiento, L. D'Annibale, C. Crovato, E. Nardi, R. Caprioli, C. Alisi, Fabio e soprattutto P. Massanisso.

Infine, devo ringraziare il Dott. Carlo Cremisini che nel corso di questi anni mi ha guidato in tutto il percorso della tesi facendomi acquisire competenze e metodi su come affrontare un lavoro di ricerca. Ma soprattutto gli sono riconoscente per avermi sostenuto nei momenti difficili che ho affrontato in questi anni di lavoro.

Il Dott. Cremisini mi ha trasmesso quell'amore e quella fede nella Ricerca *comunque e nonostante tutto*...... e di ciò gliene sarò per sempre grata.